PROCESOS DE SEPARACIÓN

C. Judson King

EDITORIAL REVERTÉ

PROCESOS DE SEPARACIÓN

C. Judson King

EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

Separation Processes

Edición original en lengua inglesa publicada por

McGraw-Hill Book Company, New York
Copyright © McGraw-Hill Book Company

Edición en papel:
© Editorial Reverté, S. A., 1980
ISBN: 978-84-291-7301-7

Edición e-book (PDF):
© Editorial Reverté, S. A., 2021
ISBN 978-84-291-9180-6

Versión española coordinada y traducida por:

Dr. José Costa López
Catedrático de Química Técnica de la Universidad de Barcelona

Dr. Claudio Mans Teixidó
Prof. Agregado de Química Técnica de la Universidad de Barcelona

Dr. Fidel Cunill García
Prof. Adjunto de Química Técnica de la Universidad de Barcelona

Dr. Santiago Esplugas Vidal
Prof. Adjunto de Química Técnica de la Universidad de Barcelona

Dr. Maribel Galán Lázaro
Prof. Adjunto de Química Técnica de la Universidad de Barcelona

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15. Local B
Tel: (34) 93 419 33 36
08029 Barcelona. España
reverte@reverte.com
www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

804

A MIS PADRES

y

A MI ESPOSA, JEANNE

por su inspiración, estímulo y sustento

Prólogo

Este libro debe entenderse como un texto de nivel universitario para cursos de ingeniería química. Sería aconsejable su uso en cualquiera de los distintos planes de estudio, en cursos tales como procesos de separación, operaciones de transferencia de materia, operaciones unitarias, destilación, etc. Un objetivo importante en la preparación del libro es que sea complementario de un texto de fenómenos de transporte de modo que juntos puedan servir eficazmente las necesidades de los fundamentos de las operaciones unitarias, o del transporte de cantidad de movimiento, calor y materia del curriculum de ingeniería química.

Sería posible utilizar el libro en diversos niveles de instrucción, tanto para no graduados como para postgraduados. Se han utilizado versiones preliminares para un curso junior-senior y un curso de graduados en Berkeley, para un curso de graduados en Princeton, para un curso senior en Rochester, y para un curso de graduados en el Massachusetts Institute of Technology. Un curso típico para no graduados debería concentrarse desde el capítulo 1 al 7 y algo o todo de los capítulos 8 al 11. En un curso de graduados se podrían cubrir ligeramente los capítulos 1 al 6 y concentrarse en los capítulos 7 al 15. Hay poca materia que debería considerarse un requisito previo absoluto para un curso basado en este libro, aunque probablemente debería haberse cursado al menos un curso de quí-

mica básica haciendo énfasis en la termodinámica. Lo que cubre el texto sobre termodinámica de equilibrio de fases y teoría básica de la transferencia de materia es mínimo, y el estudiante debería realizar cursos adicionales tratando estas áreas.

Los ingenieros profesionales que tratan en su trabajo de la selección y evaluación de procesos alternativos de separación o con el desarrollo de algoritmos computacionales deberían encontrar también útil el libro; sin embargo, no debe entenderse que sirva como una guía comprensiva del diseño detallado de partes específicas del equipo de separación.

El libro hace hincapié en una comprensión básica de los conceptos que gobiernan la selección, comportamiento y cálculo de los procesos de separación. Como consecuencia varios capítulos son casi completamente cualitativos. Clásicamente, los diferentes procesos de separación, tales como destilación, absorción, extracción, intercambio iónico, etc., se han tratado individual y secuencialmente. De una manera diferente a este punto de vista, este libro considera las separaciones como un problema general y hace hincapié en los muchos aspectos comunes del funcionamiento y análisis de los diferentes procesos de separación. Este desarrollo generalizado se cree más eficaz y debería crear una comprensión más amplia en el estudiante.

El crecimiento de los aspectos científicos de la ingeniería en la enseñanza de la ingeniería ha creado una mayor necesidad de hacer la ingeniería de procesos y el diseño de procesos suficientemente prominentes en los cursos de ingeniería química. El pensar sobre procesos debería llevarse a cabo durante el curriculum entero y no reservarlo sólo para un curso final de diseño. Un objetivo importante de este libro de texto ha sido mantener una idea de los procesos reales y de la síntesis y análisis de procesos, además de presentar los métodos de cálculo.

Los tres primeros capítulos desarrollan algo de los principios comunes de los procesos de separación sencillos. A continuación de esto se exploran las razones de operar con etapas y se desarrolla la solución gráfica de McCabe-Thiele para una destilación binaria. Este tipo de gráfico se utiliza de nuevo en las discusiones de otras separaciones binarias y separaciones multicomponentes y sirve como una representación visual familiar mediante la cual diversos efectos complicados pueden comprenderse más fácilmente. Soluciones computacionales modernas para separaciones de etapa única y de etapas múltiples se consideran con alguna extensión, haciendo énfasis en la comprensión de las diferentes condiciones que favorecen diferentes soluciones computacionales. En un esfuerzo de promover una apreciación más completa de las características comunes de los diferentes procesos de separación de etapas múltiples, una discusión de las formas de flujo, composición y perfiles de temperatura, precede la discusión de las soluciones computacionales para separaciones multicomponentes; esto se lleva a cabo en el capítulo 7. Otros capítulos únicos son el capítulo 13, que trata de los factores que gobiernan las necesidades energéticas de los procesos de separación, y el ca-

pítulo 14, que considera la selección de un proceso de separación adecuado para una tarea determinada de separación.

Al final de cada capítulo se incluyen problemas. Éstos han sido creados y acumulados por el autor durante un número de años dando cursos de procesos de separación, operaciones de transferencia de materia y los primeros aspectos más cualitativos de la selección y diseño de procesos dados por él mismo en la University of California *y en el* Massachusetts Institute of Technology. *Muchos de los problemas son del tipo de discusión cualitativa; sirven para ampliar la comprensión del estudiante de los conceptos básicos y aumentar en capacidad de interpretar y analizar nuevas situaciones con éxito. El tiempo de cálculo y sustituciones perdido en las ecuaciones es mínimo. La mayoría de los problemas están basados en procesos reales específicos y en situaciones de procesado reales. El estilo numérico de los problemas —por ejemplo* $5.H_3$*— es como sigue: el primer número representa el capítulo, la letra representa la posición en la secuencia, y el subíndice numérico representa el grado de dificultad. El subíndice 1 indica un problema que es de aplicación directa del material presentado en el texto. El subíndice 2 indica un problema que implica mayor profundidad, pero que todavía sería aconsejable para estudiantes no graduados. El subíndice 3 indica problemas que requieren todavía mayores conocimientos, y son apropiados para la mayor parte de estudiantes graduados.*

Donald N. Hanson participó activamente en las etapas de planificación previas de este libro y lanzó al autor en este proyecto. Partes sustanciales de los capítulos 5, 7, 8 y 9 resultan de notas desarrolladas por el profesor Hanson y utilizadas por él mismo durante un número de años en cursos de no graduados en la University of California. *La presentación del capítulo 11 está considerablemente influenciada por las numerosas discusiones con Edward A. Grens II. Las secciones, sugerencias y otras contribuciones de los asistentes de enseñanza y numerosos estudiantes durante los últimos años ha sido valiosísima, particularmente aquella de Romesh Kumar, Roger Thompson, Francisco Barnés y Raul Acosta. Roger Thompson ayudó también hábilmente a la preparación del índice.*

Por otra parte, William Schowalter, J. Edward Vivian y Charles Byers, basándose en la experiencia en clase, hicieron críticas profundas y muy valiosas.

Gracias a Edith P. Taylor por su eficacia y buena voluntad en la preparación del manuscrito final, y a ella y diversos otros mecanógrafos que participaron en originales previos.

Finalmente, tengo tres deudas especiales de gratitud: a Charles V. Tompkins, quien despertó mi interés por la ciencia y la ingeniería; a Thomas K. Sherwood, que me convenció de la importancia y respetabilidad del diseño y síntesis de procesos en educación, y a la University of California *en Berkeley y a los numerosos colegas que me han dado ánimos y me han proporcionado el mejor ambiente posible.*

C. JUDSON KING

Índice analítico

Capítulo 1. Usos y características de los procesos de separación 1
Un ejemplo: Refino del azucar de caña 2
Otro ejemplo: Manufactura de *p*-xileno 11
Un tercer ejemplo: «Whiskey» de masa ácida 18
Importancia y variedad de las separaciones 22
Importancia económica de los procesos de separación 23
Características de los procesos de separación 25
Agente de separación 25
Factor de separación 27
Factores de separación inherentes: Procesos de equilibrio 36
Sistemas vapor-líquido 36
Sistemas binarios 38
Sistemas líquido-líquido 41
Sistemas líquido-sólido 45
Sistemas con factor de separación infinito 49
Fuentes bibliográficas de datos de equilibrio 50
Factores de separación inherentes: Procesos controlados por la velocidad 51
Difusión gaseosa 51
Osmosis inversa 52

Capítulo 2. Procesos de equilibrio sencillo 69
Cálculos de equilibrio
Sistemas vapor-líquido binarios 69
Sistemas líquidos ternarios 70
Sistemas multicomponentes 71
Análisis de los procesos de separación de equilibrio sencillo 75
Especificación del proceso: La regla de descripción 76
Aproximaciones algebraicas 78
La regla de la palanca 91
Aproximación gráfica a sistemas con dos cantidades conservadas 93

Capítulo 3. Factores adicionales que afectan la pureza de los productos 105
Separación mecánica incompleta de las fases producto 106
Arrastre 106
Lavado 109
Barrido 112
Configuración de flujo y efectos de mezclado 112
Mezclado dentro de las fases 113
Configuraciones de flujo 116
Operación discontinua 119
Ambas fases se cargan discontinuamente 119
Ecuación de Rayleigh 120
Comparación de los rendimientos de operaciones continuas y discontinuas 126
Destilación Rayleigh multicomponente 127
Procesos de lecho fijo 128
Separaciones cromatográficas 135
Limitaciones de velocidad de transferencia de materia y calor 140
Procesos de separación de equilibrio 140
Procesos de separación controlados por la velocidad 145
Eficacias de etapa 154

Capítulo 4. Procesos de separación de múltiples etapas 163
Pureza creciente del producto 163
Destilación de múltiples etapas 163
Torres de platos 168
Flujo en contracorriente 177
Consumo reducido del agente de separación 181
Evaporación de múltiples efectos 181
Otros procesos de separación 183
Extracción líquido-líquido 184
Procesos fluido-sólido 188
Procesos de separación controlados por la velocidad 188

Distribución en contracorriente 192
Flujo en paralelo, cruzado y en contracorriente 199
Especificación del problema 202
Listado de variables y ecuaciones 202
La regla de descripción 207
Condensador total frente a condensador parcial 211
Aplicaciones a otros procesos de separación 215

Capítulo 5. Separaciones binarias de etapas múltiples: Destilación 237
Sistemas binarios 237
Etapas de equilibrio 240
Diagrama de McCabe-Thiele 240
Curva de equilibrio 242
Balances de materia 244
Flujos internos de vapor y de líquido 247
Líneas de operación 251
SECCIÓN DE RECTIFICACIÓN 251
SECCIÓN DE AGOTAMIENTO 252
Intersección de las líneas de operación 253
Alimentos y extracciones laterales múltiples 256
El problema del diseño 259
Variables especificadas 259
Cálculo gráfico etapa a etapa 261
Etapa del alimento 265
Condiciones admisibles de operación 268
Condiciones límites 270
Asignación de las eficacias de etapa 273
Otros problemas 275
Destilación discontinua de etapas múltiples 279
Destilación discontinua frente a la continua 285
Efecto de la retención de los platos 286

Capítulo 6. Separaciones binarias de etapas múltiples: Método gráfico general 295
Propiedades generales del diagrama yx 295
Elección del caudal básico 297
Caudales totales constantes 298
Caudales inertes constantes 304
Líneas de operación curvas 310
Balance entálpico: Destilación 310
Relaciones de miscibilidad: Extracción 322
Especificaciones independientes: Adición del agente de separación a cada etapa 331
Procesos sin etapas discretas 339
Flujo en contracorriente 339

Unidades de transferencia 341
Flujo en paralelo 347
Mezclado axial 350
Unidades de transferencia frente a etapas de equilibrio 355
Procesos de separación sólido-fluido en lecho fijo 355

Capítulo 7. Modelos de cambio y métodos de cálculo 377

Separaciones binarias por etapas múltiples 378
Transferencia unidireccional de materia 381
Volatilidad relativa constante 382
Limitaciones del balance de entalpía 385
Restricciones de la miscibilidad de las fases 388
Separaciones multicomponentes de etapas múltiples 391
Absorción 391
Destilación 395
COMPONENTES CLAVE Y NO CLAVE 398
ANÁLISIS EQUIVALENTE BINARIO 404
REFLUJO MÍNIMO 407
Extracción 410
Destilación extractiva y azeotrópica 419
Métodos de cálculo 425
Métodos etapa a etapa 425
Métodos de grupo 426
Métodos de aproximaciones sucesivas

Capítulo 8. Métodos de grupo 439

Relaciones lineales de salida de etapa y caudales básicos constantes 440
Separaciones en contracorriente: Etapas discretas 440
Separaciones en contracorriente: Flujo de pistón continuo 448
Separaciones cromatográficas 455
FLUJO INTERMITENTE DE PORTADOR 455
CAUDAL CONTINUO DE PORTADOR 459
Relaciones de salida de etapa no lineales y caudales básicos variables 467
Separaciones binarias en contracorriente: Etapas discretas 467
Factor de separación constante y caudales básicos constantes 474
Separaciones binarias en contracorriente: Etapas discretas 474
Separaciones multicomponentes en contracorriente: Etapas discretas 479
SOLUCIÓN APROXIMADA 481

Capítulo 9. Caudales y número de etapas límites; correlaciones empíricas 497
Caudales mínimos 498
Separaciones binarias 498
RELACIÓN DE SALIDA DE ETAPA LINEAL 499
SELECCIÓN DE CAUDALES DE OPERACIÓN 500
EXPRESIÓN GENERAL PARA CAUDALES ENTRE ETAPAS RELACIONADOS 500
Separaciones multicomponentes 503
UNA ZONA 504
DOS ZONAS 504
Secciones múltiples 511
Número mínimo de etapas 511
Agentes de separación energético frente a agente de separación másico 511
Etapas discretas 512
Contacto continuo en contracorriente 516
Correlaciones empíricas para las condiciones reales de diseño y operación 516
Etapas frente a reflujo 516
Distribución de componentes no-clave 521

Capítulo 10. Métodos etapa a etapa 529
Separaciones binarias 529
Separaciones multicomponentes 531
Destilación multicomponente 531
Destilación extractiva y azeotrópica 538
Otros procesos de separación 539

Capítulo 11. Métodos de aproximaciones sucesivas 557
Métodos de convergencia 559
Características deseables 559
Sustitución directa 560
Primer orden 561
Segundo orden y órdenes superiores 562
Estimación inicial y tolerancia 563
Convergencia multivariable 564
Formas de escoger $f(x)$ 568
Equilibrio de fases 568
Propiedades físicas 572
Procesos de separación de una etapa de equilibrio 573
Una incógnita 573
Dos incógnitas 578
Procesos de separación en etapas múltiples 583
Ecuaciones de Underwood 583

Estrategia general 584
Solución de los balances de componente 589
Selección del bucle de convergencia 591
MÉTODO BP 594
MÉTODO SR 594
Métodos de convergencia: Disposición BP 597
BUCLE TEMPERATURA 597
BUCLE CAUDAL DE FASE TOTAL 600
Método de convergencia: Disposición SR 601
BUCLE CAUDAL DE FASE TOTAL 601
BUCLE TEMPERATURA 602
Eficacias de etapa 603
Métodos de relajación 604
Simulación de procesos de separación en etapas múltiples 605

Capítulo 12. Capacidad y eficacia de los aparatos de contacto 611
Factores que limitan la capacidad 612
Anegamiento 612
COLUMNAS DE RELLENO 613
COLUMNAS DE PLATOS 614
CONTACTO LÍQUIDO-LÍQUIDO 617
Arrastre 618
COLUMNAS DE PLATOS 618
OTROS APARATOS 619
Pérdida de presión 619
COLUMNAS DE RELLENO 620
COLUMNAS DE PLATOS 620
Tiempo de residencia para una buena eficacia 622
Intervalo de operación satisfactoria 622
COLUMNAS DE PLATOS 622
Comparación de rendimientos 625
Columnas de relleno frente a columnas de platos 628
Otros aparatos de contacto 632
Factores que influyen sobre la eficacia 632
Velocidades de transferencia de materia 644
Efectos de la configuración de flujo y mezclado 649
FLUJO EN PARALELO: NO HAY MEZCLADO AXIAL EN AMBAS FASES 649
MEZCLADO COMPLETO DE UNA FASE 650
FLUJO DE CORRIENTES CRUZADAS: GEOMETRÍA DEL PLATO 652
FLUJO DE CORRIENTES CRUZADAS: MEZCLADO COMPLETO DE UNA FASE 653
FLUJO DE CORRIENTES CRUZADAS: SIN MEZCLADO AXIAL EN AMBAS FASES 654

FLUJO DE CORRIENTES CRUZADAS: MECLADO PARCIAL EN UNA FASE 656
Arrastre 657
Resumen del método de predicción de eficacias de platos del A. I. Ch. E. 659
Reacción química 665
Gradientes de tensión superficial: Área interfacial 666
Gradientes de densidad y tensión superficial: Coeficientes de transferencias de materia 669
Agentes tensoactivos 672
Transmisión de calor 673
Sistemas multicomponentes 677
Definiciones alternativas de la eficacia de etapa 678
Criterios 678
Eficacia del líquido de Murphree 679
Eficacia global 679
Eficacia de vaporización 680
Eficacia Hausen 681
Compromiso entre eficacia y capacidad 682
Operación en contracorriente frente a paralelo 683
Historia de un caso 684

Capítulo 13. Necesidades energéticas en los procesos de separación 705
Trabajo isotérmico mínimo de separación 705
Mezclas de gases 706
Mezclas de líquidos 710
Significado de W_{min} 712
Energía utilizable 713
Consumo de trabajo neto 714
Procesos de separación en una única etapa 715
Clasificación de los procesos de separación en etapas múltiples 730
Procesos potencialmente reversibles: Rectificación de mezclas con puntos de ebullición cercanos 731
Procesos parcialmente reversibles: Absorción 735
Procesos irreversibles: Separaciones con membranas 738
Reducción del consumo de energía 741
Irreversibilidades inherentes a un proceso de separación 741
Destilación binaria 742
Destilación multicomponente: Secuencia de columnas 749
Un ejemplo: Fabricación de etileno y propileno 753
Agente separador másico 760
Cascadas ideales 761
Eficacia del suministro y eliminación de calor 766
Destilación isoterma 775

Capítulo 14. Selección de procesos de separación 785
Factores que influyen en la elección de un proceso de separación 785
Posibilidad 786
Valor del producto 788
Deterioro del producto 789
Clases de procesos 789
Factor de separación y propiedades moleculares 791
Experiencia 795
Ejemplos ilustrativos 795
Separación de isómeros de xileno 796
Concentración de zumos de frutas 805
El riñón artificial 818
Desalinización del agua del mar 823
Selección del disolvente 828
Selección de equipo: Extracción 834

Capítulo 15. Diseño y operación óptimos de los procesos de separación 845
Optimación 846
Destilación 847
RAZÓN DE REFLUJO ÓPTIMA 847
PUREZAS DE PRODUCTO Y FRACCIONES DE RECUPERACIÓN ÓPTIMAS 850
PRESIÓN ÓPTIMA 853
DIÁMETRO ÓPTIMO DE UNA COLUMNA 857
Evaporación en múltiples efectos 858
Factores de sobrediseño 867
Comportamiento dinámico de los procesos de separación 870
Control de los procesos de separación 870
Procesos de separación que operan cíclicamente 879

Apéndice A. Resumen de datos de equilibrio de fases y de entalpías 888
Apéndice B. Nomenclatura 890
Índice alfabético 905

Capítulo 1

Usos y características de los procesos de separación

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

CLAUSIUS

Cuando se coloca sal en agua se disuelve y tiende a formar una solución de composición completamente uniforme. No existe una forma sencilla de separar la sal y el agua de nuevo. Esta tendencia de las sustancias a mezclarse íntimamente y espontáneamente es una manifestación de la segunda ley de la termodinámica, que establece que todos los procesos naturales tienen lugar de modo que la entropía, o desorden, del universo aumenta. Para separar una mezcla de especies químicas en productos de composición diferente se debe crear alguna suerte de ingenio, sistema, o proceso que suministre el equivalente del trabajo termodinámico a la mezcla de una forma tal que la separación tenga lugar.

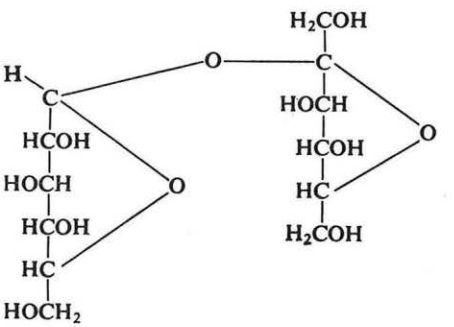
Por ejemplo, si se desea separar una solución de sal y agua se puede (1) suministrar calor y vaporizar el agua, condensando ésta a continuación a una temperatura inferior, (2) suministrar refrigeración y congelar, separando hielo puro, que puede fundirse entonces a una temperatura superior, (3) bombear la solución a una presión elevada y obligarla a pasar a través de una delgada membrana sólida que permite el paso del agua preferentemente al de la sal. Estas tres alter-

nativas (y numerosas otras) se encuentran bajo estudio y desarrollo activos para producir agua dulce a partir del agua del mar.

El hecho de que los procesos que ocurren de forma natural son inherentemente procesos de mezclado ha sido reconocido desde hace más de cien años, y ha conducido a que el procedimiento inverso de «no mezclado» o *procesos de separación* se haya convertido en una de las más desafiantes categorías de problemas de ingeniería. Se definirán como procesos de separación *aquellas operaciones que transforman una mezcla de sustancias en dos o más productos que difieren en composición.* Las muchas clases diferentes de procesos de separación en uso y su importancia para la humanidad podrán apreciarse a partir de los tres ejemplos siguientes que conciernen deseos básicos de la humanidad: comida, bebida y vestido.

UN EJEMPLO: REFINO DEL AZÚCAR DE CAÑA

El azúcar común blanco granulado es típicamente sacarosa del 99,9 %, y es una de las sustancias más puras de todas las producidas a partir de materias primas naturales en tan gran cantidad. El azúcar se obtiene a partir de caña de azúcar y remolacha azucarera.



Sacarosa

El azúcar de caña se produce normalmente en dos bloques principales de operaciones de proceso (Wills, 194; Spencer & Meade, 1945). El procesado preliminar tiene lugar cerca de donde crece la caña de azúcar (Hawaii, Puerto Rico, etcétera) y consiste típicamente en las etapas básicas siguientes, mostradas en la figura 1-1.

1. *Lavado y molienda.* La caña de azúcar se lava con chorros de agua para liberarla de cualquier desecho del campo y se corta entonces en trozos cortos. Estos trozos se pasan a través de rodillos a elevada presión que sacan el jugo cargado de azúcar de las células vegetales. Se añade algo de agua hacia el final

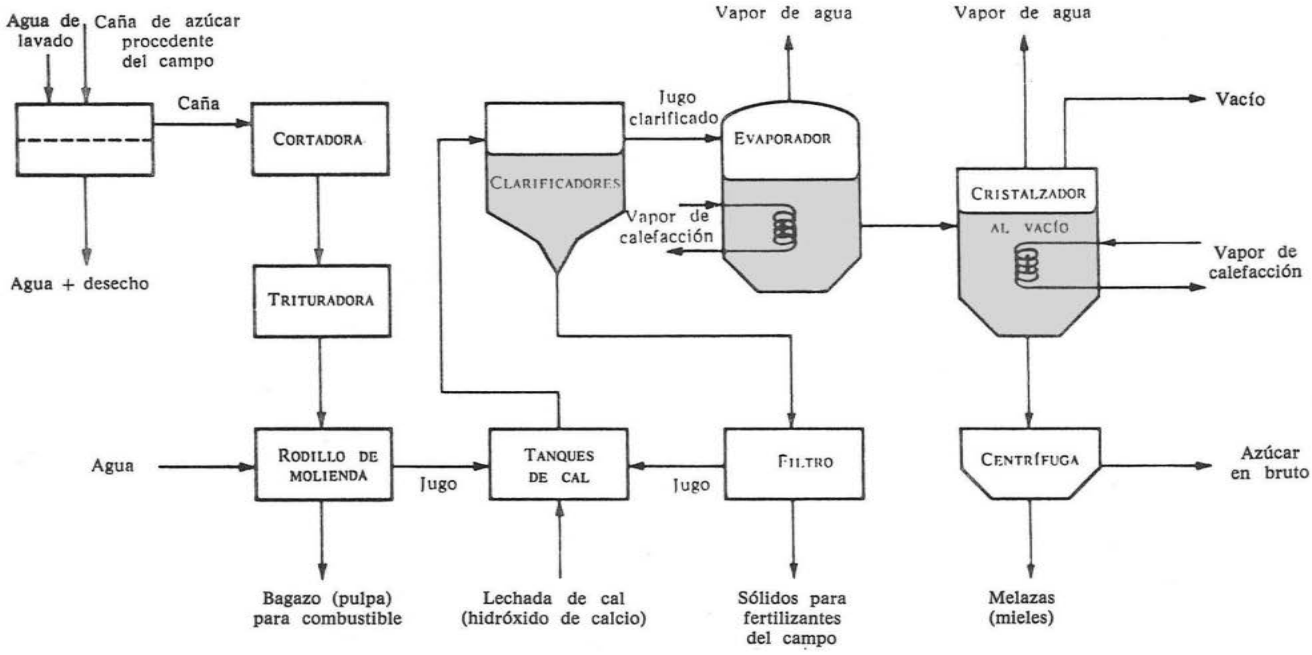


FIG. 1-1. Etapas de proceso para producir azúcar en bruto a partir de la caña de azúcar.

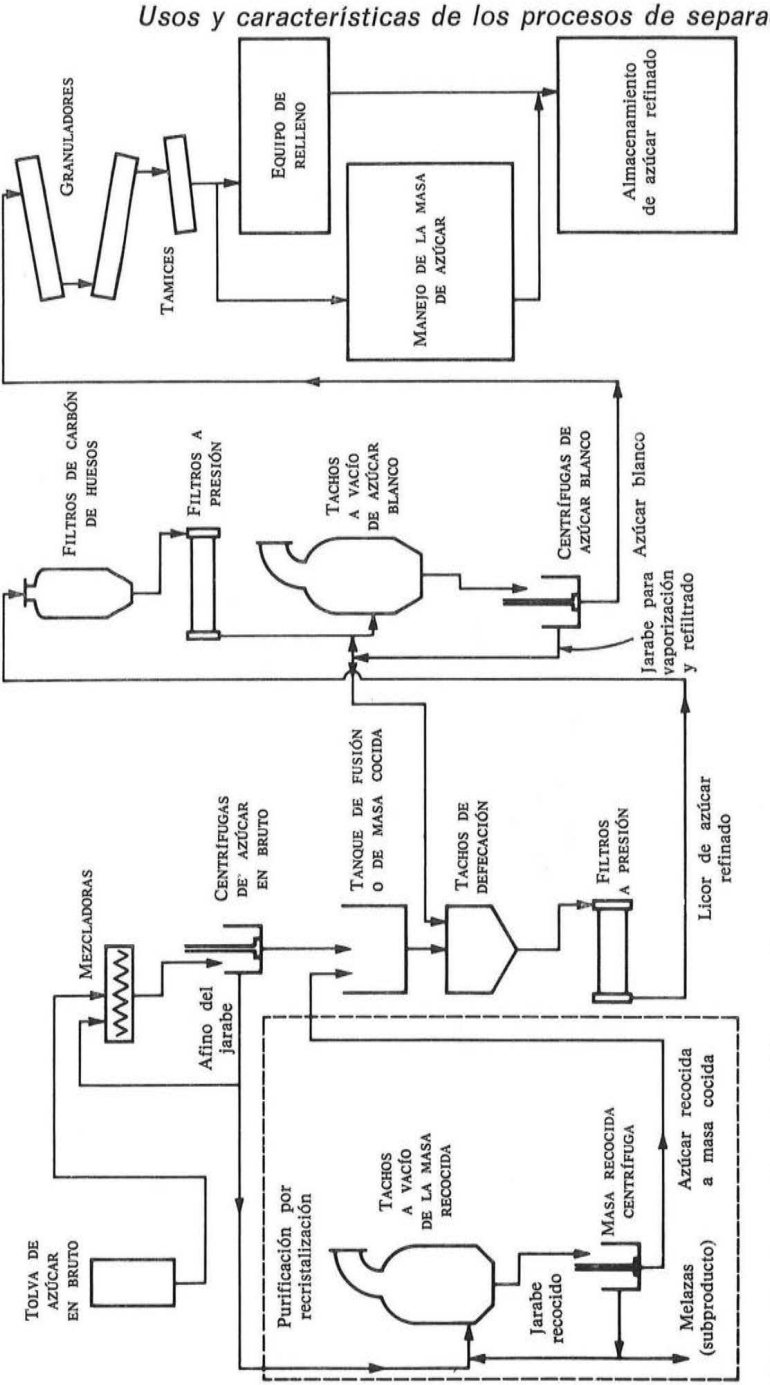


FIG. 1-2. Proceso de refino del azúcar de caña. (Por cortesía de California and Hawaiian Sugar Co.)

de la molienda para extraer las últimas porciones de azúcar disponible. La pulpa de caña resultante se conoce como *bagazo,* y se utiliza como combustible y para la manufactura de tableros de fibra aislante.

2. *Clarificación.* Se añade lechada de cal [$Ca(OH)_2$] al jugo azucarado, que entonces se calienta. El jugo pasa a continuación a grandes recipientes de reposo en los que sedimenta y se extrae la materia coloidal coagulada y las sales cálcicas insolubles. El residuo extraído del fondo del clarificador se filtra para recuperar jugo adicional, que se recircula.

3. *Evaporación, cristalización y centrifugación.* Los jugos clarificados se envían entonces a evaporadores calentados con vapor donde se vaporiza la mayor parte del agua, obteniéndose una solución oscura que contiene aproximadamente un 65 % en peso de sacarosa. Esta solución se hierve entonces en recipientes a vacío. Mediante esta ebullición se elimina agua suficiente de modo que se sobrepase el límite de solubilidad de la sacarosa y como resultado se forman cristales de azúcar. Los cristales de azúcar se separan del líquido que sobrenada mediante centrífugas. El producto líquido se conoce como *melazas* (*cintas negras de*), y se utiliza principalmente como un componente del alimento para el ganado.

El azúcar sólido obtenido de esta operación contiene aproximadamente un 97 % de sacarosa, y con frecuencia se envía a zonas más cercanas del punto de consumo real para ulterior procesado.

La figura 1-2 muestra un diagrama de flujo de una gran refinería de azúcar en Crockett, California, que refina 3,18 millones de kg por día de azúcar en bruto producido en Hawaii. Como primera etapa, los cristales de azúcar en bruto se mezclan con jarabe de reciclado en *mezcladoras* de modo que ablandan (diluyen) la película de melazas adherida a los cristales. Este jarabe se elimina en centrífugas y se recircula y se procesa para una posterior recuperación de azúcar. Los cristales de azúcar (ahora con un contenido de 99 % de azúcar) se disuelven a continuación en agua caliente, y se tratan en recipientes denominados *tachos de inflado o defecación* con hidróxido cálcico y ácido fosfórico de modo a precipitar las sustancias extrañas que forman compuestos insolubles con estos productos químicos. Se añade tierra de diatomeas, un material poroso esponjoso, como un coadyuvante de la filtración. Sirve para proporcionar una extensa cantidad de superficie sólida que facilita la eliminación de insolubles en la subsiguiente etapa de *filtración.* En la figura 1.3 se muestra el enorme filtro del tipo de hojas utilizado en este punto en la planta en consideración.

El jarabe azucarado se pasa a continuación lentamente a través de grandes lechos de granulos de *carbón de origen animal* (carbón o negro de huesos). El propósito de esta etapa (véase fig. 1-4) es adsorber en la superficie del carbón de huesos las sustancias de color y otras impurezas restantes. (Nótese el tamaño del hombre en la figura 1-4.) La solución de azúcar se libera entonces del exceso de agua por ebullición en evaporadores calentados con vapor, o *calderas o tachos*

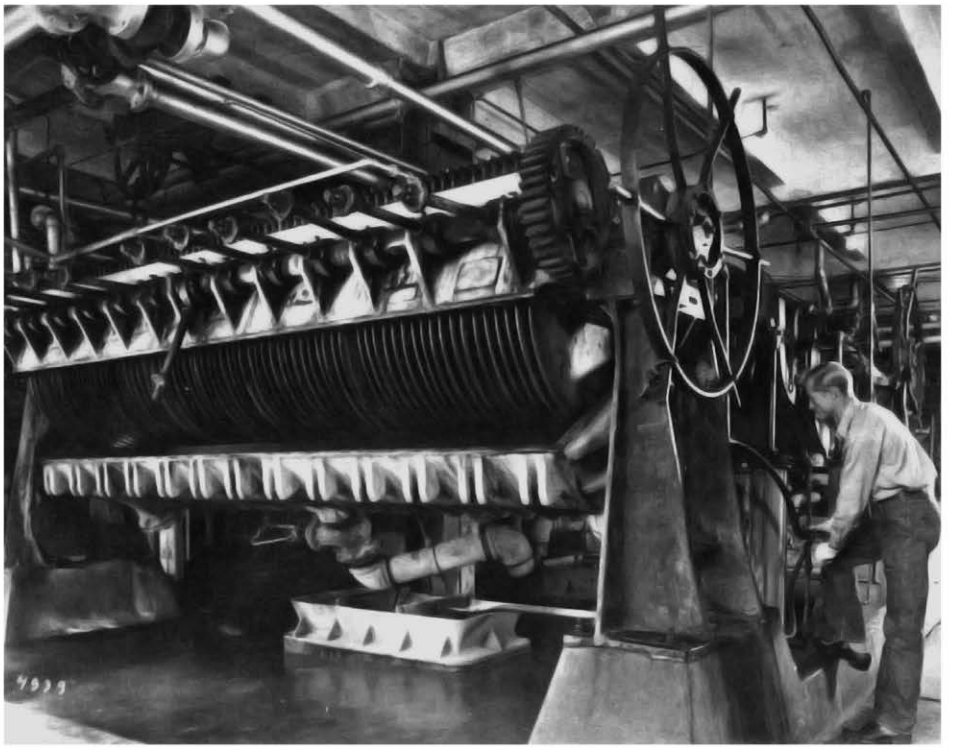


FIG. 1-3. Filtro de hojas utilizado con tierra de diatomeas como coadyuvante de filtración para eliminar compuestos insolubles después de la adición de $Ca(OH)_2$ y H_3PO_4. (Por cortesía de *California and Hawaiian Sugar Co.*)

a vacío (véase fig. 1-5.) De nuevo, se elimina agua suficiente para provocar que se sobrepase el límite de solubilidad de la sacarosa y se formen cristales de azúcar puro, quedando esencialmente todas las impurezas restantes en la solución, que se recircula a los puntos apropiados del proceso. La solución recirculada se separa de los cristales de azúcar puro en grandes *centrífugas,* 14 de las cuales se muestran en la figura 1-6.

Antes del envasado para la venta, los cristales de azúcar deben *secarse,* puesto que todavía contienen un 1 % aproximadamente de agua. Esto se lleva a cabo haciendo descender los cristales a través de una corriente de aire caliente de baja humedad en grandes cilindros giratorios horizontales, ligeramente inclinados, denominados *granuladores.* La figura 1-7 muestra el interior de un granulador, con los gránulos de azucar cayendo desde las cortas aletas sujetas a la pared rotatoria y que sirven para distribuir el azúcar en el aire caliente. Después del secado,

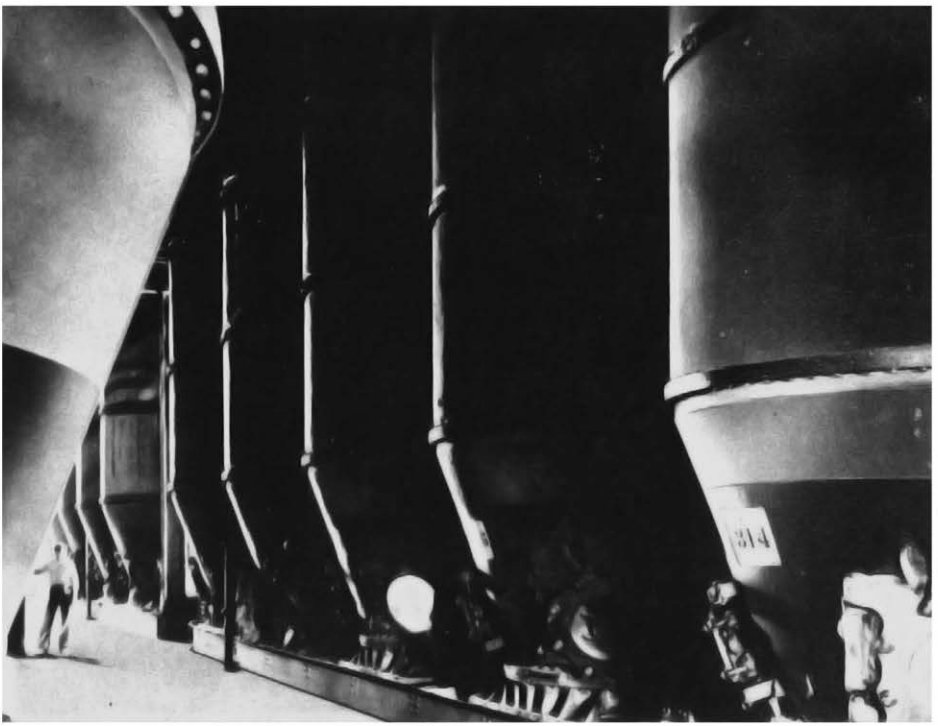


FIG. 1-4. Lechos de carbón de huesos, utilizado para decolorar el jarabe de azúcar. (Por cortesía de *California and Hawaiian Sugar Co.*)

el azúcar se pasa a través de una sucesión de *tamices* de diferentes tamaños de malla de modo que se separan cristales de diferentes tamaños (finos, gruesos, etc.).

Existen 11 clases diferentes de procesos de separación incluidas en las etapas mostradas en la figura 1-1 para obtener azúcar en bruto y en los procesos de refino de azúcar mostrados en la figura 1-2:

1. *Sedimentación (clarificadores)*. Una suspensión de sólidos en un líquido se mantiene en un tanque hasta que los sólidos sedimentan en el fondo formando un residuo o pasta espesa. El líquido libre de sólidos se extrae de la parte superior del recipiente. Este proceso requiere que los sólidos sean más densos que el líquido.

2. *Filtración (filtro de residuos, filtros a presión)*. Una suspensión de sólidos en un líquido se hace circular a través de un medio filtrante tal como una fina malla metálica o un tejido trenzado. Los poros del medio filtrante son tan pequeños que el líquido puede pasar a su través, pero no las partículas sólidas.

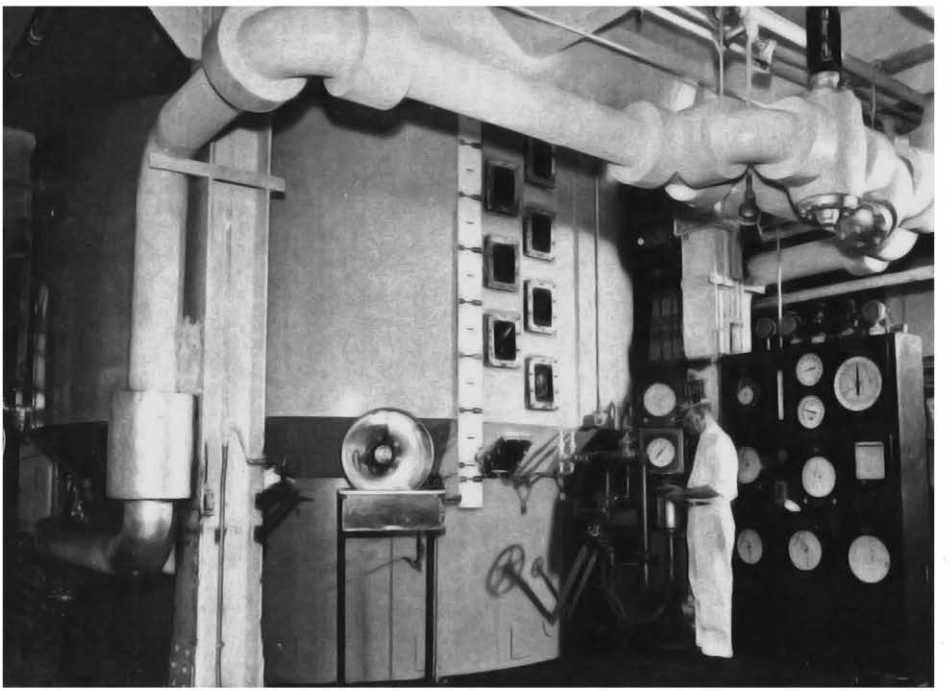


FIG. 1-5. Caldera o tacho a vacío utilizado para evaporar agua y cristalizar el azúcar puro. (Por cortesía de *California and Hawaiian Sugar Co.*)

Algunas veces se añade un coadyuvante de filtración (tierra de diatomeas) para formar un medio filtrante todavía más efectivo en la superficie de la malla o tejido. La filtración es una separación basada en el *tamaño,* mientras que la *sedimentación* es una separación basada en la *densidad.*

3. *Centrifugación (centrífugas de azúcar en bruto, centrífugas de azúcar blanco).* Se hace girar rápidamente una suspensión de sólidos en un líquido. La fuerza centrífuga debida a la rotación ayuda a la separación de las fases. Las centrífugas pueden operar de acuerdo con el principio de la *sedimentación,* siendo la fase más densa la que se separa debido a la fuerza centrífuga, o de acuerdo con el principio de la *filtración,* como en una centrífuga de cesta donde la malla de la cesta retiene las partículas sólidas y la fuerza centrífuga causa que el líquido fluya a través de los sólidos en la cesta más rápidamente que en un filtro ordinario.

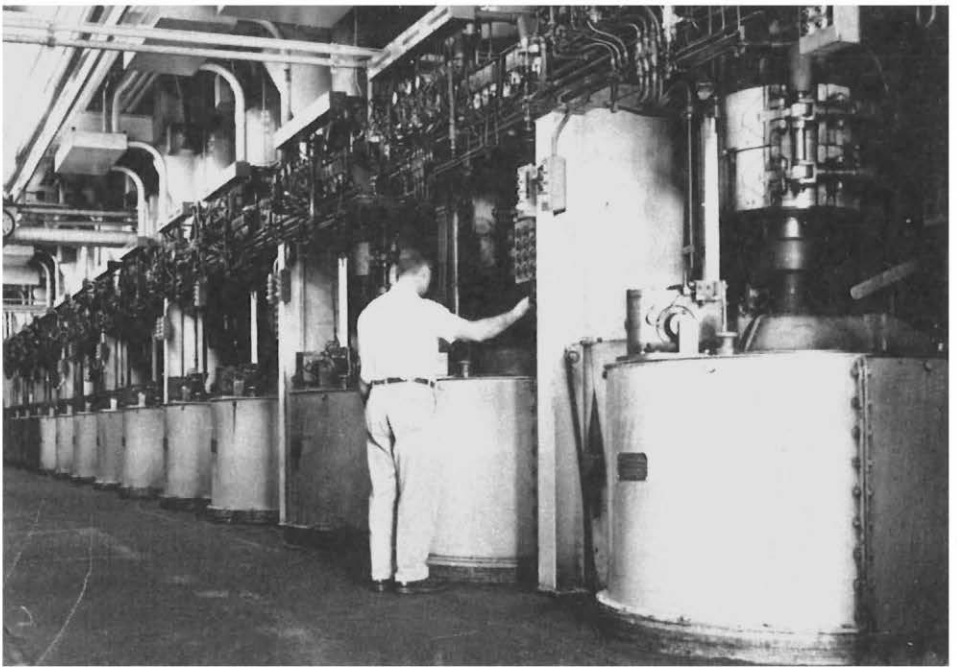


FIG. 1-6. Centrífugas para recuperar cristales de azúcar puro a partir del jarabe.

4. *Tamizado (clasificación por tamaño del cristal).* Las partículas se agitan sobre un tamiz. Las partículas más pequeñas pasan a través del tamiz mientras las partículas mayores quedan retenidas.

5. *Expresión (rodillos de molienda).* Se utiliza fuerza mecánica para extraer un líquido de una sustancia conteniendo ambos fase sólida y fase líquida.

6. *Lavado y lixivación (eliminación de desechos, adición de agua a los rodillos de molienda, mezcladores).* El material soluble se elimina de una mezcla de sólidos por disolución en un disolvente líquido.

7. *Precipitación (tanques de cal, tachos de defecación).* Se añade un reactante químico a una solución líquida de modo que provoca que alguna, pero no todas, de las sustancias en solución formen nuevos compuestos insolubles.

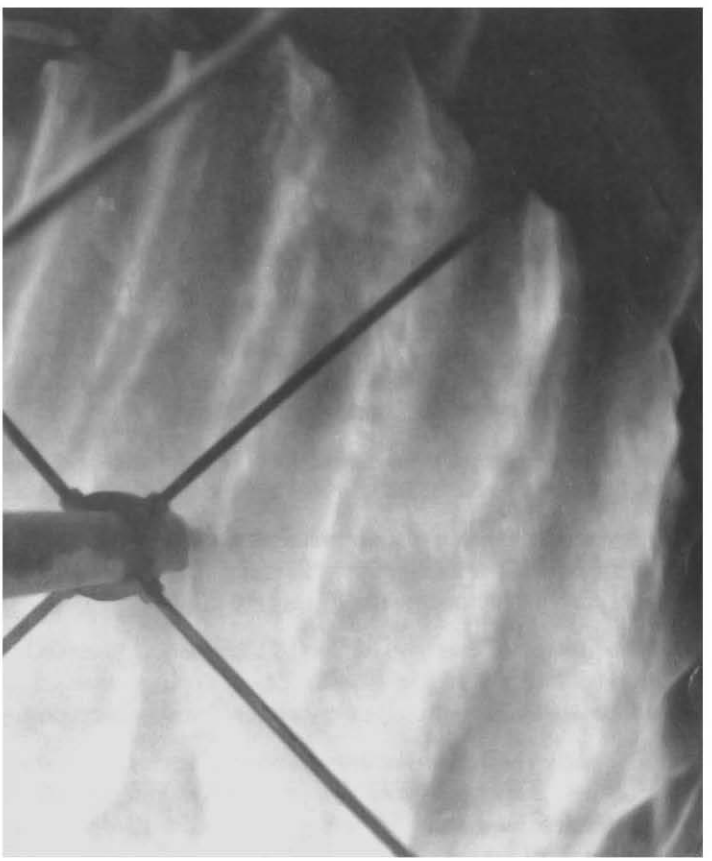
8. *Evaporación (evaporadores, tachos a vacío).* Se añade calor a un líquido que contiene solutos no volátiles en un disolvente volátil. El disolvente se evapora obteniéndose una solución más concentrada. El disolvente puede recuperarse condensando el vapor.

9. *Cristalización (tachos a vacío)*. Un líquido se enfría y/o se concentra de modo que se produzca la formación de una fase sólida en equilibrio que tiene una composición diferente de la del líquido.

10. *Adsorción (filtros de carbón de hueso)*. Las trazas de impurezas en una fase fluida se retienen preferentemente en la superficie de una fase sólida, bien debido a las fuerzas de van der Waals (adsorción física) o enlaces químicos (adsorción química).

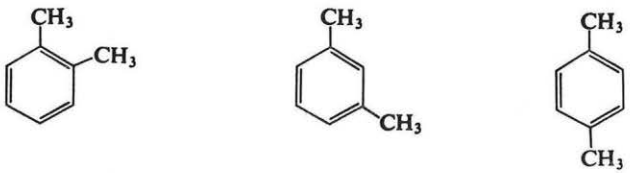
11. *Secado (granuladores)*. Se provoca la evaporación del agua contenida en una sustancia sólida mediante la adición de calor y la circulación de una corriente de gas inerte de baja humedad.

FIG. 1-7. Vista interior de un granulador. (Por cortesía de *California and Hawaiian Sugar Co.*)



OTRO EJEMPLO: MANUFACTURA DE p-XILENO

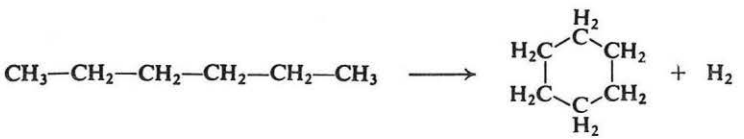
La figura 1-8 presenta un esquema simplificado de un proceso industrial para la manufactura de *p*-xileno a partir de crudo de petróleo. El *p*-xileno es un compuesto petrolquímico importante, intermedio en la fabricación de ácido tereftálico ($HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$) y tereftalato de dimetilo ($CH_3OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_3$), que son materias primas para la fabricación de fibras poliéster (Dacron, etc.); el el *p*-xileno es uno de los tres isómeros de xileno,



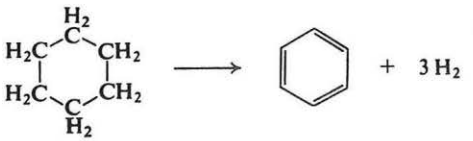
orto meta para

que tienen propiedades físicas bastante similares. La producción de *p*-xileno fue de 18 millones de kg en 1965, que a un precio promedio de 17,50 centavos/kg da un volumen de ventas de unos 32 millones de dólares. El caudal de producción ha aumentado enormemente desde esa fecha (Stobaugh, 1966).

En la figura 1-8 no se muestra una etapa previa de destilación primaria que separa el crudo de petróleo en diversas corrientes que hierven a diferentes temperaturas. La nafta alimento para el proceso de manufactura de xileno es típicamente una corriente con punto de ebullición entre 120 °C y 230 °C. La nafta se carga en un reactor químico a elevadas temperatura y presión denominado un «*reformer*» en el que una gran parte de la nafta ampliamente parafínica se convierte en moléculas aromáticas. Las reacciones típicas incluyen *ciclación* (es decir, conversión de *n*-hexano a ciclohexano, etc.).



y *aromatización* (es decir, conversión de ciclohexano a benceno más hidrógeno, etcétera).



Los productos aromáticos son una mezcla de benceno, tolueno, isómeros del

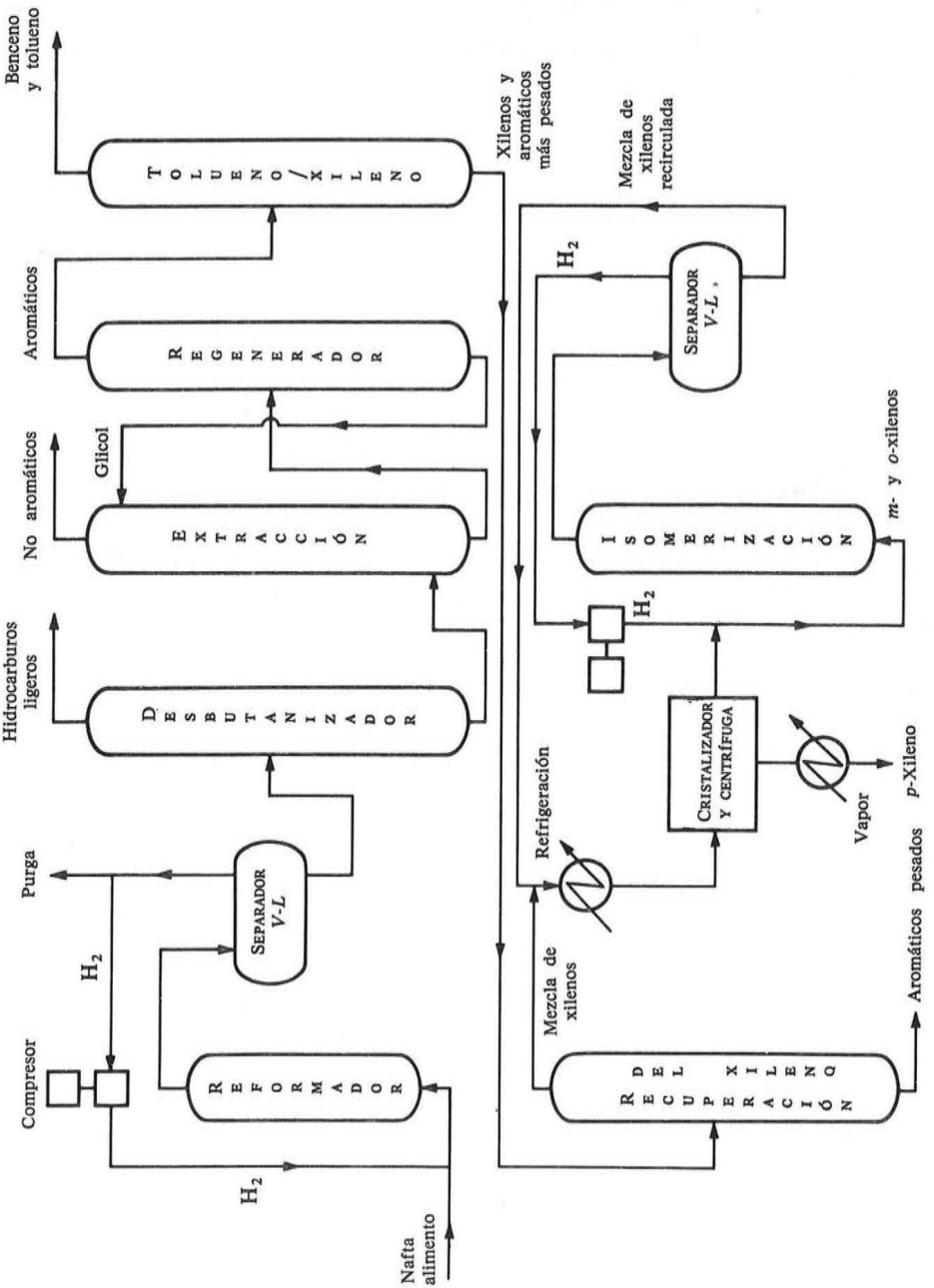


FIG. 1-8. Producción de *p*-xileno.

xileno y aromáticos superiores. El catalizador para el «reformer» debe protegerse de la desactivación mediante una atmósfera de hidrógeno. Puesto que el hidrógeno es costoso, se recupera en un separador vapor-líquido para su recirculación. Es necesaria efectuar una purga del gas de recirculación con objeto de eliminar la cantidad neta de hidrógeno formado en las reacciones de ciclación y aromatización.

Con objeto de obtener una distribución óptima de productos en la sección de reformado, éste se lleva a cabo normalmente en una serie de lechos catalíticos, cada uno operando a diferente temperatura. En la figura 1-9 se muestran seis reactores de reformado correspondientes a una planta industrial. Esta planta recibe un alimento de 40 000 barriles/día de nafta. En unidades de química bá-

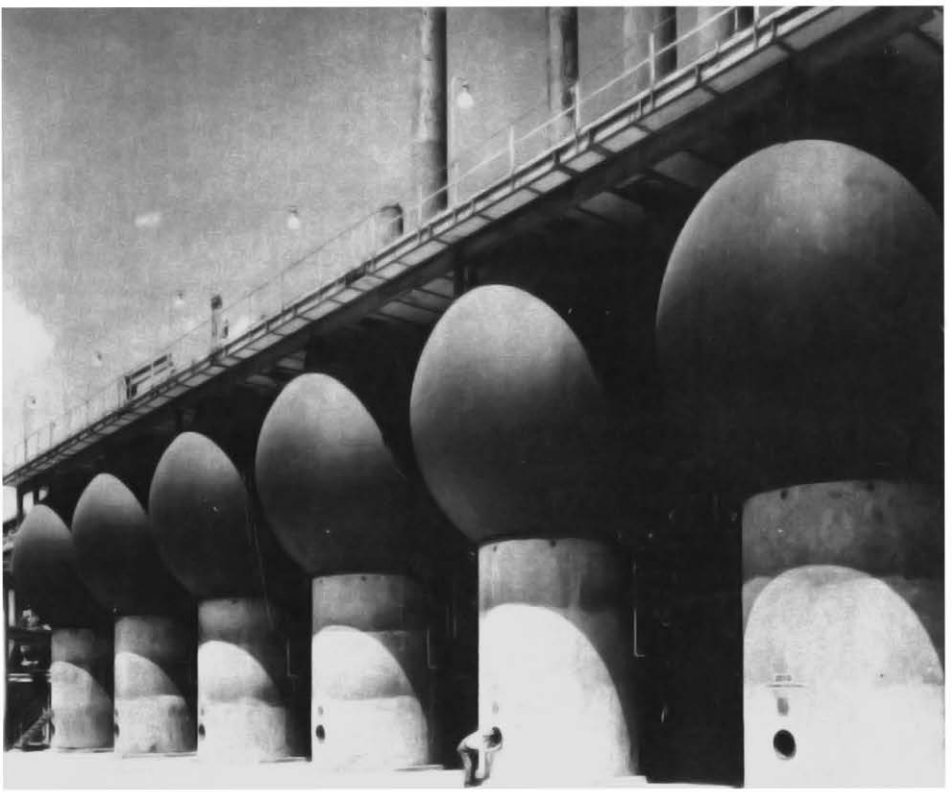


FIG. 1-9. Seis reactores esferoidales de una unidad de reformado catalítico en la refinería de la American Oil Company en la ciudad de Texas, Texas. (Por cortesía de la *The M. W. Kellog Co., una división de Pullman, Inc.*)

sica esta cantidad corresponde ¡a un caudal de 74 litros/s! (Nótese el tamaño del hombre en la fotografía.)

La mayoría de las salidas de una unidad de reformado de una refinería de petróleo se convierten en gasolina de alto octanaje; sin embargo, la corriente

FIG. 1-10. Contactores de discos giratorios (CDG; abrev. anglosajona: RDC) utilizados para la extracción de aromáticos de otros hidrocarburos en la Unidad de Recuperación de Aromáticos en la refinería de la American Oil Company en la ciudad de Texas, Texas. Los recipientes CDG tienen cada uno 65 pies de alto y 11 pies de diámetro. El disolvente en esta planta es «sulfolane». (Por cortesía de *The M. W. Kellogg Co., una división de Pullman, Inc.*)

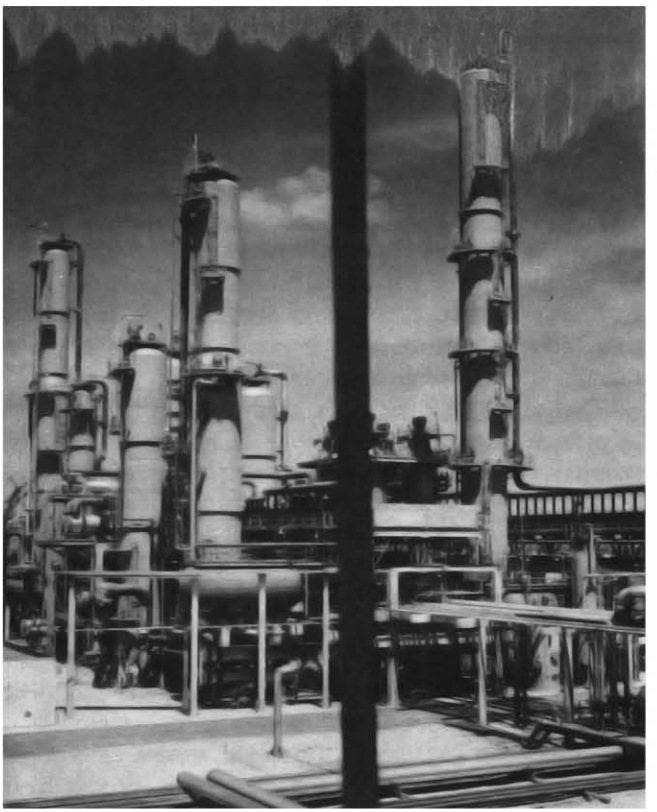


FIG. 1-11. Torres de destilación en la Unidad de Recuperación de Aromáticos en la refinería de la American Oil Company en la ciudad de Texas, Texas. (Por cortesía de *The M. W. Kellogg Co., una división de Pullman, Inc.*)

producto es también aconsejable para la producción de xilenos y otros aromáticos. Como se muestra en la figura 1-8, para la manufactura de *p*-xileno una porción del efluente del separador pasa a una torre de destilación, que elimina butano y moléculas más ligeras. El material restante pasa a un proceso de extracción líquido-líquido en el que la corriente hidrocarbonada se pone en contacto con una corriente de un disolvente inmiscible, como dietilenglicol. Los aromáticos se disuelven preferentemente en el disolvente, mientras que las parafinas y los naftenos (no aromáticos cíclicos) no lo hacen.

En la figura 1-10 se muestra un tipo de aparato para llevar a cabo este proceso de extracción. En primer término de esta fotografía se muestran cuatro contactores de discos giratorios, que son grandes recipientes conteniendo un número

de discos horizontales montados en el eje de un agitador movido por un motor vertical. Los cuatro motores montados en la parte superior de los recipientes son visibles en la figura 1-10. Estos discos giratorios agitan las dos fases líquidas inmiscibles (hidrocarburos y disolvente) en el interior de los recipientes y, por tanto, promueven una elevada velocidad de disolución de los aromáticos en la fase disolvente.

La corriente de disolvente cargada de aromáticos pasa a una torre de destilación que separa los aromáticos del disolvente. El disolvente se recircula entonces a la etapa de extracción. En la figura 1-10 la torre de destilación para separar los aromáticos del disolvente está situada detrás de los contactores de discos giratorios. Nótese el andamio alrededor de la torre, que es un signo de que la fotografía se tomó durante la construcción de la planta, y adviértase de nuevo el tamaño de los hombres en la fotografía.

Dos torres de destilación más siguen a la etapa de extracción en la figura 1-8, la primera separa el benceno y el tolueno de los xilenos y aromáticos más pesados, y la segunda separa los aromáticos más pesados de los xilenos.

Las torres de destilación utilizadas para este propósito están entre las que se muestran en la vista panorámica de la Unidad de Recuperación de Aromáticos dada en la figura 1-11. Una vista más cercana de dos de estas torres de otra planta se muestra en la figura 1-12. Nótese que las torres de la figura 1-12 están todavía en construcción, como es evidente por la grúa y el andamio.

En este momento se tiene una corriente de isómeros del xileno mezclados, que se enfría a continuación por debajo del punto de congelación. Los cristales resultantes corresponden al *p*-xileno; por tanto, la eliminación de los cristales mediante centrifugación o filtración separa el *p*-isómero de los *o*- y *m*-isómeros. El *p*-xileno se funde y se almacena como producto, mientras que el líquido que sobrenada se envía a un reactor de isomerización que produce una mezcla en equilibrio de los tres isómeros del xileno. De nuevo, hay un catalizador sólido en el reactor que ha de protegerse mediante una corriente de hidrógeno a elevada presión. La mezcla de xilenos en equilibrio se recircula al cristalizador, y de esta forma el mezclado inicial de xilenos se convierte esencialmente en producto *p*-xileno.

En la práctica, el proceso de producción de *p*-xileno mostrado en la figura 1-8 formaría parte probablemente de una instalación mucho mayor, lo más seguro de una refinería de petróleo que produce diversas corrientes de diferentes gasolinas, una de las cuales sería la principal del efluente total del «reformer». La instalación de aromáticos puede también ser más grande, incluyendo producción de benceno, tolueno, *o*-xileno, etc., que son compuestos petrolquímicos de gran tonelaje. Puede también existir una instalación de hidroalquilación para convertir tolueno a benceno.

Existen cuatro clases diferentes de procesos de separación en la figura 1-8:

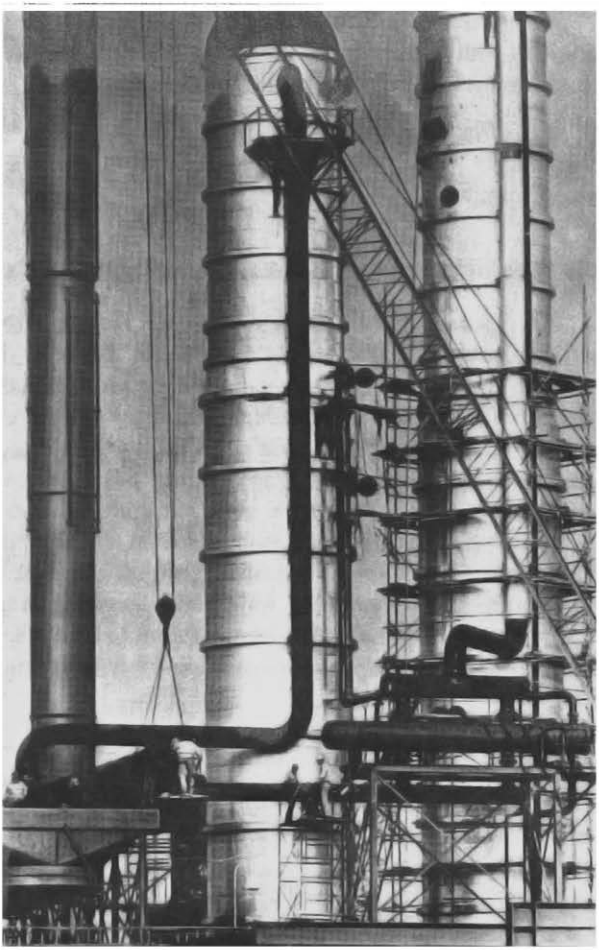


FIG. 1-12. Torres de preparación del xileno alimento en Pascagoula, Mississippi, refinería de The Standard Oil Company of California. (Por cortesía de *Chevron Research Co.*)

1. *Separación vapor-líquido (recuperación de hidrógeno).* Una corriente multifase se separa en una fase vapor y otra líquida de diferente composición. En algunos casos la calefacción (evaporación) o reducción de presión (expansión) puede necesitarse para provocar la formación de vapor.

2. *Destilación (desbutanizador, regenerador, separador, tolueno/xileno, recuperación de xileno).* Es una separación basada en diferencias en los puntos de ebullición, obtenida por repetidas etapas de vaporización y condensación.

3. *Extracción (disolución preferencial de aromáticos en glicol).* Dos fases líquidas inmiscibles se ponen en contacto y las sustancias a separar se disuelven en diferente proporción en las diferentes fases.

4. *Cristalización (recuperación de p-xileno).* Se forma una fase sólida por congelación parcial de un líquido, y las dos fases resultantes tienen composiciones diferentes.

UN TERCER EJEMPLO: «WHISKEY» DE MASA ÁCIDA

La figura 1-13 es un diagrama de flujo de una destilería que fabrica «sippin' whiskey» Tennessee por el *proceso de masa ácida.* Las materias primas son granos: maíz, con centeno y malta de cebada. Los granos se muelen y se mezclan en las proporciones adecuadas para su introducción en las tinas de amasado. En ésta se añade agua y la malta empieza a convertir el almidón de los granos en azúcares fermentables (una reacción química) a medida que la masa se cuece. La masa cocida se enfría a continuación y se alimenta a los fermentadores, donde los azúcares se convierten en alcohol (otra reacción química). En el proceso de masa ácida se añade una porción de levadura madura de una carga anterior a un fermentador junto con levadura fresca, y la masa fermenta a los 3 ó 4 días. El efluente del fermentador pasa a una caldera (una columna de destilación «por cargas») de la que se obtiene whiskey por la parte superior. El

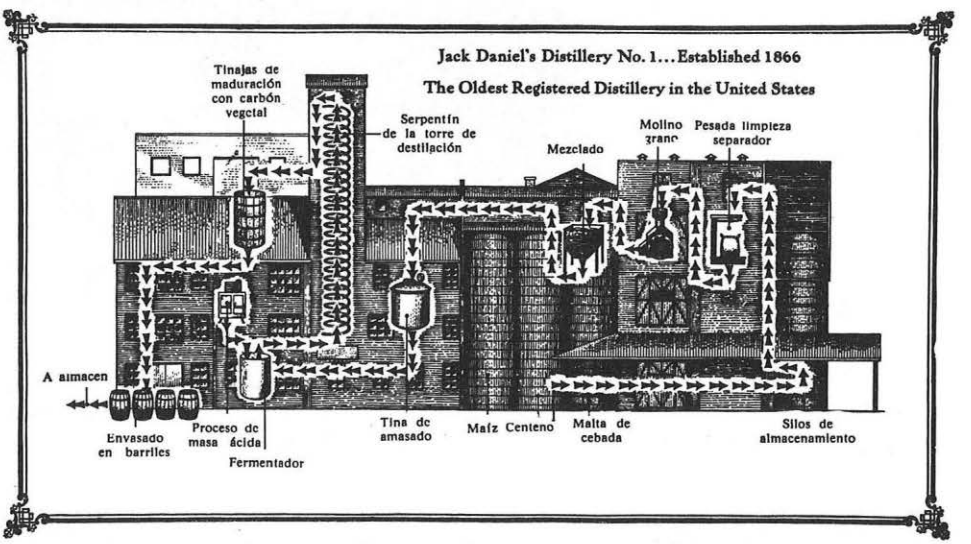


FIG. 1-13. Producción de whiskey por el proceso de masa ácida. (Por cortesía de *Jack Daniel Distillery, Lem Motlow, Prop., Ing. Lunchburg, Tenn.*)

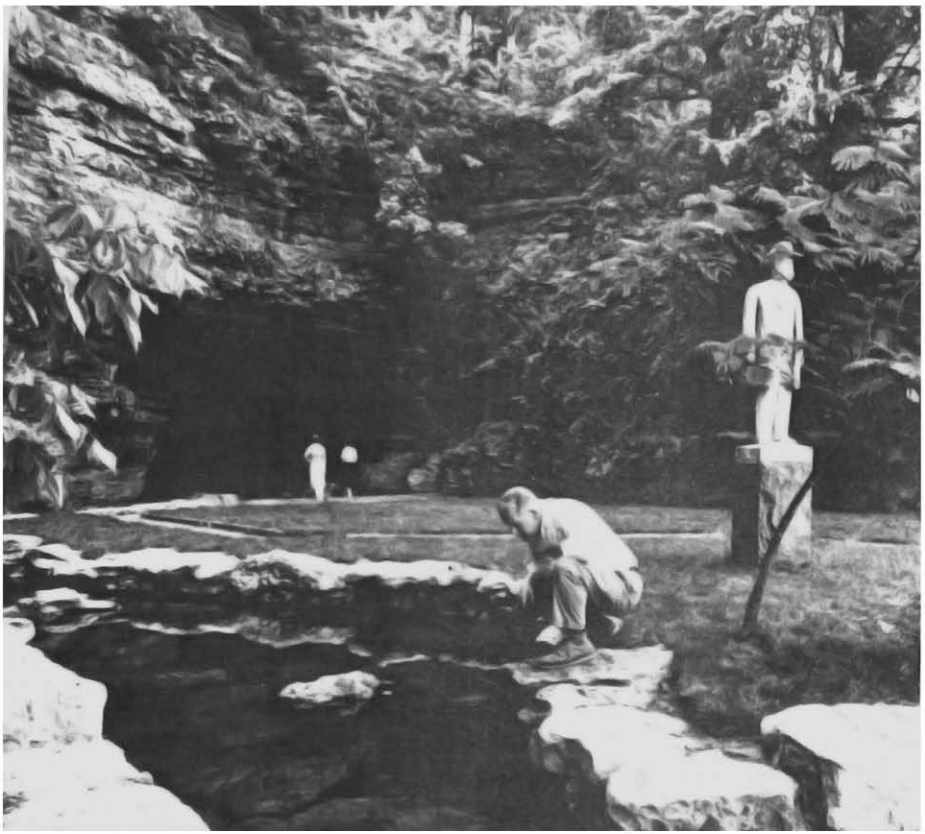


FIG. 1-14. Manantial de piedra caliza del que se obtiene agua libre de hierro para la fabricación de whiskey. (Por cortesía de *Jack Daniel Distillery, Lem Motlow, Prop., Inc., Lynchburg, Tenn.*)

whiskey pasa entonces lentamente a través de tinajas de maduración con carbón vegetal antes de colocarlo en barriles de roble blanco donde envejece durante unos 5 a 7 años.

Tres procesos de separación juegan aquí un papel crítico:

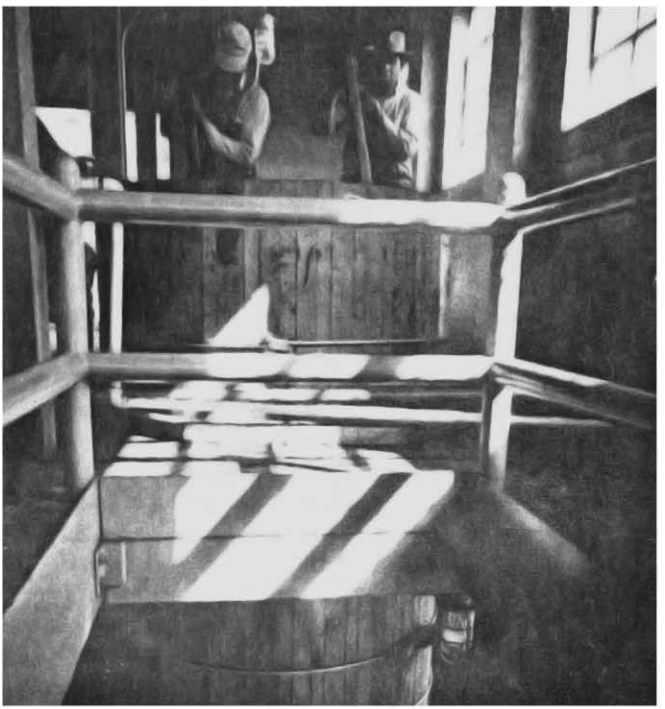
1. *Precipitación.* El agua utilizada proviene de un manantial dentro de una cueva de piedra caliza (fig. 1-14). El agua se obtiene por tanto a una temperatura y nivel de pureza constantes. Se sabe que el hierro es particularmente perjudicial para el whiskey y el agua de un manantial de piedra caliza está esencialmente libre de hierro debido al relativamente elevado pH (basicidad) del agua en contacto con piedra caliza (CO_3Ca, sal de un ácido débil y una base modera-

(*a*)

(*b*)

FIG. 1-15. Etapas en la preparación del carbón vegetal para la maduración del whiskey: (*a*) la madera se toma de un arce duro de tierras altas cuando la savia desciende(bajo contenido de humedad); (*b*) los listones de madera se amontonan en «hacinas» cuadradas de 8 pies de lado y 6 pies de alto; (*c*) las hacinas se hacen arder al aire libre y se queman hasta obtener carbón vegetal. Se requiere un control cuidadoso del fuego y del espaciado entre los listones de madera de modo

(*c*)



(*d*)

que el arce no se reduzca a cenizas; (*d*) el carbón vegetal se muele y se envasa en tinajas de 10 pies de profundidad. Para la adsorción completa de las impurezas, el tiempo de residencia del whiskey en los lechos de carbón vegetal es de 10 días. (Por cortesía de *Jack Daniel Distillery, Lem Motlow, Prop., Inc., Lynchburg, Tenn.*)

damente fuerte) y debido a la muy baja solubilidad del hidróxido férrico $Fe(OH)_3$. Así pues, el agua libre de hierro es el resultado de la separación por precipitación.

2. *Destilación discontinua (por cargas).* En esta etapa el whiskey se recupera de la masa fermentada a través de un proceso repetido de ebullición en el que el whiskey se destila por cabeza y, por tanto, se separa de las sustancias residuales menos volátiles. La calidad del producto requiere un control cuidadoso de las condiciones cambiantes de operación durante el curso de la destilación.

3. *Adsorción.* El tercer proceso crítico de separación ocurre en las tinajas de maduración con carbón vegetal (fig. 1-15). En este caso (al contrario que en el refino del azúcar que emplea carbón animal) se utiliza carbón vegetal en grandes lechos para eliminar las impurezas de gusto áspero y, por tanto, proporcionar la característica de suavidad de un verdadero «sippin' whiskey». Es un proceso de adsorción donde las impurezas quedan retenidas en la superficie porosa del carbón vegetal.

IMPORTANCIA Y VARIEDAD DE LAS SEPARACIONES

La secuencia de separación presentada en el ejemplo de manufactura del *p*-xileno es representativa de procesos en los que ocurren reacciones químicas. El efluente del reactor es necesariamente una mezcla de compuestos químicos: el producto deseado, subproductos, reactantes no convertidos, y posiblemente el catalizador de la reacción. Típicamente, el producto deseado debe separarse de esta mezcla en forma relativamente pura, y se deberán recuperar los reactantes no convertidos y el catalizador para su recirculación. Todos los reactantes pueden necesitar una prepurificación. Para estos objetivos se requieren algún tipo de procesos de separación. El 50 a 90 % del capital invertido corresponde al equipo de separación en procesos petrolquímicos a gran escala en los que intervienen reacciones químicas.

Con frecuencia la separación puede ser la principal función de un proceso completo. Éste es el caso del proceso de refino del azúcar, y de procesos tan diversos como la deshidratación de alimentos, la separación de minerales por flotación, y la manufactura de oxígeno del aire.

La *contaminación del agua y del aire* presentan problemas de separación de enorme importancia social. En efecto, la contaminación del agua y del aire son ejemplos llamativos del punto indicado anteriormente de que los procesos que ocurren espontáneamente son procesos de mezclado. Cuando se utiliza agua para diversas finalidades, ésta capta solutos indeseables que la contaminan. Similarmente, sustancias nocivas emitidas a la atmósfera se extienden rápidamente a través de la misma y causan nieblas («smog») y otros problemas relacionados. Un número de diferentes procesos de separación pueden utilizarse para la eliminación de contaminantes en efluentes atmosféricos y acuosos residuales. Alternati-

vamente, puede emplearse un proceso de separación en una fase anterior, por ejemplo, la eliminación de azufre del fuel-oil antes de su combustión.

La historia del Proyecto Manhattan de la II Guerra Mundial es en su mayor parte una historia de los esfuerzos realizados para desarrollar un proceso y construir una planta para la separación del U^{235} fisionable del U^{238} más abundante (Smythe, 1945; Hewlett & Anderson, 1962). La difusión térmica, difusión gaseosa, centrífugas de gases y separación electromagnética mediante un esquema similar a la espectrometría de masas (un ingenio conocido como «calutron», según la Universidad de California) se investigaron junto con otras alternativas, siendo finalmente la difusión gaseosa el proceso de mayor éxito.

Como se indicó al principio del capítulo, un ejemplo de un problema de separación de importancia actual es la *desalinización del agua de mar* de una manera económica. Se han estudiado muchos procesos a diferentes escalas de investigación, desarrollo y producción (Spiegler, 1962). Éstos incluyen evaporación mediante calefacción, evaporación mediante reducción de la presión, congelación para formar cristales de hielo, formación de clatratos sólidos libres de sal con hidrocarburos, electrodiálisis, ósmosis inversa, precipitación del contenido de sólidos por elevación a una temperatura y presión por encima del punto crítico, extracción selectiva del agua en fenol o trietilamina, e intercambio iónico.

IMPORTANCIA ECONÓMICA DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN

Con mucha frecuencia la necesidad de procesos de separación explica la mayor parte de los costes de fabricación de una sustancia pura. La figura 1-16, adaptada de Sherwood (1959) muestra que existe una proporción aproximadamente inversa entre los precios de mercado de un número de productos ampliamente variados y sus concentraciones en las mezclas en que se encuentran. Esta relación refleja la necesidad de procesar una gran cantidad de material extra cuando la sustancia deseada se encuentra disponible sólo en concentraciones bajas. Existe también una base termodinámica para esta relación, ya que el trabajo mínimo isotermo de separación para un compuesto puro es proporcional a $-\ln(a_i)$, donde a_i es la actividad del compuesto en la mezcla alimento. La actividad, a su vez, es aproximadamente proporcional a la concentración.

Una evidencia dramática adicional de la importancia económica de los procesos de separación se desprende de una consideración de la estructura de precios de varios fragmentos de proteína sintética. La tabla 1-1 muestra una lista de los precios aproximados de mercado (1968) para los *aminoácidos esenciales* (Buss & Vermeulen, 1968). Éstos son los bloques particulares de construcción de proteínas requeridas para una buena nutrición humana, pero que no pueden sintetizarse efectivamente por el cuerpo a partir de otros sustratos portadores de nitrógeno. Se muestran también las necesidades diarias aproximadas humanas

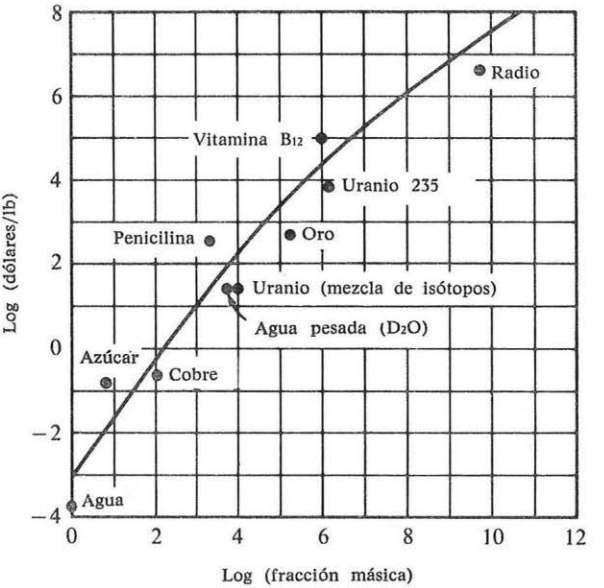


FIG. 1-16. Relación entre el valor de las sustancias puras y sus concentraciones en las mezclas de las que se obtienen.

para una buena nutrición, teniendo en cuenta aproximadamente la distribución de hombres, mujeres y niños.

En gran parte, la habilidad del hombre para aliviar la escasez mundial de alimentos depende de su destreza en obtener o fabricar estos aminoácidos esenciales a partir de fuentes nuevas y baratas. Complicando el problema está el hecho de que la mayoría de estos aminoácidos pueden utilizarse solamente por el cuerpo en su forma *l*[1] y, de hecho, la forma *d* es con frecuencia un veneno para el cuerpo. La metionina, arginina, y posiblemente fenilalanina e histidina son excepciones para las que el cuerpo puede utilizar ambas formas *l* y *d*.

En la tabla 1-1 se indican los precios para la forma *l* y para la mezcla racémica (formas *d* y *l* mezcladas al azar). De esta tabla es sencillo discernir qué aminoácidos se obtienen de un proceso bioquímico natural, que producirá solamente la forma *l*, y cuáles se fabrican mediante una síntesis química ordinaria que dé lugar a una mezcla racémica. En este último caso, es necesaria una separación de la forma *l* de la forma *d* en la mezcla racémica con objeto de producir el isómero *l* puro. Puesto que las formas *l* y *d* difieren solamente en su capacidad de interacción con otras sustancias ópticamente activas, la separación

[1] Las formas *l* y *d* se refieren a los denominados *isómeros ópticos,* que difieren sólo en la posición de diversos grupos de átomos con respecto a un átomo de carbono central asimétrico. Las dos formas difieren en la dirección en que hacen girar la luz polarizada (*l* = levo = izquierda; *d* = dextro = derecha).

TABLA 1-1. Precios de mercado de aminoácidos esenciales y semiesenciales.

Aminoácido	*Necesidades humanas aproximadas, g/día*	*Precio mercado centavos/g*	
		forma l	*mezcla racémica (dl)*
Isoleucina	4	60	15
Leucina	7	6	6
Lisina	4	2,5	6,5
Metionina	3	13,5	1,5
Fenilalamina	5	40	8
Treonina	3	45	10
Triptofán	1	40	14
Valina	4	60	3,5
Arginina	2	5	200
Cistina	4	3,5	150
Histidina	3	9	18
Tirosina	3	2	6,5

de los isómeros *l* y *d* es difícil de llevar a cabo física o químicamente (Buss & Vermeulen, 1968).

Como un ejemplo, la lisina se fabrica por fermentación, un proceso natural que da sólo la forma *l*, y por tanto la forma *l* es incluso menos costosa que la mezcla racémica. Por otro lado, la metionina y triptofán se obtienen mediante una síntesis química ordinaria, y la etapa de separación supone de 10 a 30 centavos/g adicionales en el precio de la forma *l* con respecto a la mezcla racémica. Evidentemente, el alivio de la escasez mundial de alimentos mediante síntesis en gran escala de aminoácidos esenciales requiere el desarrollo de procesos bioquímicos baratos, o el desarrollo de métodos de separación de isómeros ópticos bastante menos caros.

De la consideración de todos los diversos procesos que se han mencionado, es evidente que debe hacerse un gran esfuerzo y una reflexión cuidadosa en la *comprensión* de los diversos procesos de separación, en la *elección* de un tipo particular de operación a emplear para una separación determinada, y en el *diseño y análisis* detallados de cada unidad del equipo de separación. Estos problemas son los temas principales de este libro.

CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN

AGENTE DE SEPARACIÓN

En la figura 1-17 se muestra un sencillo esquema de un proceso de separación. El alimento consiste de una corriente de materia, o de varias corrientes.

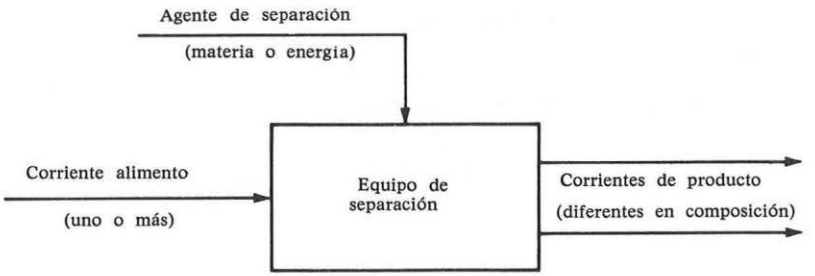


FIG. 1-17. Proceso de separación general.

Hay como mínimo dos corrientes producto que difieren en composición; esto es consecuencia de la naturaleza fundamental de una *separación.* La separación es causada por la adición de un *agente de separación,* que toma la forma de otra corriente de materia o de energía.

En algunos casos un equipo de separación recibe un alimento consistente en más de una fase de materia y simplemente sirve para separar una fase de otra. Por ejemplo, un filtro o una centrífuga sirve para separar fases sólidas y líquidas de un alimento que puede estar en forma de un lodo. En la figura 1-8 los separadores vapor-líquido segregan el vapor del líquido. Un precipitador Cottrell lleva a cabo la eliminación de los sólidos finos o una niebla de una corriente gaseosa por medio de un campo eléctrico impuesto. Estos procesos se denominan *procesos de separación mecánica.*

La mayoría de los procesos de separación que se tratarán en este libro implican una transferencia neta de materia entre fases o de una corriente alimento a otras de producto, es decir, está implicado algo diferente de una simple separación mecánica de fases. Con mucha frecuencia el agente de separación provoca la formación de una segunda fase de materia. Una separación tiene lugar si la fase generada tiene una composición diferente de la fase inicial (alimento). Por ejemplo, en un proceso de *absorción* el alimento es una mezcla gaseosa y el agente de separación es un líquido añadido (materia) que disuelve preferentemente uno o más componentes del gas. Los productos son el gas agotado y el líquido conteniendo los componentes disueltos. En un proceso de *evaporación* el alimento es un líquido y el agente de separación es calor (energía) que provoca que se forme una fase vapor mediante una ebullición. Los productos son el vapor, que está enriquecido en los componentes más volátiles, y el líquido que queda. Con frecuencia se emplea un proceso de separación mecánica para segregar los productos en uno de estos procesos.

Algunos procesos de separación producen corrientes de producto que son la misma fase de materia y que son miscibles uno con otro. Mientras los procesos en los que se genera una segunda fase dan normalmente una separación debido

a que la composición de *equilibrio* de las dos fases es diferente, los procesos dando productos miscibles de la misma fase ponen de relieve uno o más mecanismos *cinéticos de transporte* que provocan que los productos difieran. El proceso de velocidad es normalmente una difusión bajo la influencia de un campo de concentración, diferencia de temperatura, campo eléctrico, etc. Aquellos procesos donde las fases inmiscibles tienden hacia el equilibrio una con otra se denominan *procesos de separación de equilibrio,* y los basados en diferencias en velocidades de transporte, *procesos de separación controlados por la velocidad.*[1]

En la tabla 1-2 (pág. 28) se enumeran algunos de los procesos de separación más prominentes, mostrando las fases de materia implicadas, el agente de separación y el principio físico o químico en que se basa la separación. Se da un ejemplo práctico en cada caso, y también bibliografía para una descripción más extensa de cada proceso. La tabla no es evidentemente completa, pero sí que proporciona una indicación de la amplia variedad de métodos de separación que se han puesto en práctica. En los últimos años se han colocado en vanguardia muchos problemas de separación difíciles, así como altamente importantes, y es fácil predecir que continuarán apareciendo problemas de separación desafiantes a una velocidad acelerada. Es posible idear una técnica de separación basada en casi cualquiera de los fenómenos conocidos de transporte físico de materia o de equilibrio; en consecuencia, existe una amplia libertad de puntos de vista disponibles para un ingeniero imaginativo.

En el capítulo 14 se cubre con más detalle la selección del proceso o procesos de separación adecuados para cualquier propósito determinado.

FACTOR DE SEPARACIÓN

El grado de separación que puede obtenerse con cualquier proceso de separación particular se indica mediante un *factor de separación.* Puesto que el objetivo de un equipo de separación es obtener productos de composiciones diferentes, es lógico definir un factor de separación en función de las composiciones del producto:

$$\alpha_{ij}^{S} = \frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}} \tag{1-1}$$

El factor de separación, α_{ij}^{S}, entre los componentes i y j es la razón de las fracciones molares de los dos componentes en el producto 1 dividido por la razón en el producto 2. El lector deberá convencerse de que el factor de separación permanecerá invariable si todas las fracciones molares se sustituyen por

[1] Los procesos de separación de equilibrio se han denominado también procesos de separación potencialmente *reversibles* y procesos de separación de *partición,* mientras que los procesos de separación controlados por la velocidad se han referido también como inherentemente *irreversibles* o como procesos de separación de *no partición.*

TABLA 1-2. Clases de procesos de separación.

Nombre	*Alimento*	*Agente de separación*	*Productos*	*Principio de separación*	*Ejemplo práctico*	*Referencias*
Procesos de separación de equilibrio						
1. Evaporación	Líquido	Calor	Líquido + vapor	Diferencia en volatilidad (presión de vapor)	Concentración de zumos de frutas	Foust et al. (1960)
2. Expansión súbita	Líquido	Reducción de presión (energía)	Líquido + vapor	Igual	Proceso de evaporación súbita para desalinación del agua del mar	Spiegler (1962)
3. Destilación	Líquido y/o vapor	Calor	Líquido + vapor	Igual (repetido internamente)	Véase figura 1-8	Foust et al. (1960); Hengstebeck (1961); Holland (1963); Norman (1961); Oliver (1966); Perry et al. (1963); Robinson & Gilliland (1950); Smith (1963)
4. Desorción	Líquido	Gas no condensable	Líquido + vapor	Igual	Eliminación de hidrocarburos ligeros de fracciones de petróleo	Foust et al. (1960); Norman (1961); Oliver (1966); Perry et al. (1963); Sherwood & Pigford (1951); Smith (1963)
5. Absorción	Gas	Líquido no volátil	Líquido + vapor	Solubilidad preferencial	Eliminación de CO_2 y H_2S de gas natural por absorción en etanolaminas	Foust et al. (1960); Norman (1961); Oliver (1966); Perry et al. (1963); Sherwood & Pigford (1951); Smith (1963)

6. Extracción	Líquido	Líquido inmiscible	Dos líquidos	Solubilidades diferentes de compuestos diferentes en las dos fases líquidas	Véase figura 1-8	Alders (1959); Foust et al. (1960); Oliver (1966); Perry et al. (1963); Sherwood & Pigford (1951); Smith (1963); Weissberger (1956)
7. Cristalización	Líquido	Enfriamiento, o bien calor causando evaporación simultánea	Líquido y sólido	Diferencia de tendencias a la cristalización; participación preferencial en la estructura del cristal	Véanse figuras 1-1, 1-2 y 1-8	Findlay & Weedman (1958); Perry et al. (1963); Schoen (1962); Weissberger (1956)
8. Adsorción	Gas o líquido	Sólido adsorbente	Fluido y sólido	Diferencia en potenciales de adsorción	Secado de gases por sólidos adsorbentes	Cassidy (1951); Oliver (1966); Perry et al. (1963); Ross (1963); Schoen (1962); Treybal (1968); Vermeulen (1963)
9. Intercambio iónico	Líquido	Resina sólida	Líquido + resina sólida	Ley de acción de masas aplicada a cationes o aniones disponibles	Ablandamiento de agua	Helfferich (1962); Perry et al. (1963); Treybal (1968)
10. Secado de sólidos	Sólido húmedo	Calor	Sólido seco + vapor húmedo	Evaporización de agua	Deshidratación de alimentos	Foust et al. (1960); Krischer (1956); Perry et al. (1963); Van Arsdel (1963)
11. Lixiviación o lavado	Sólidos	Disolvente	Líquido + sólido	Solubilidad preferencial	Lixiviación de SO_4Cu de mineral calcinado	Perry et al. (1963)
12. Clatración	Líquido	Moléculas clatrantes y enfriamiento	Líquido + sólido	Participación preferencial en la estructura cristalina	Proceso del hidrato para la desalinización del agua del mar	Knox et al. (1961); Schoen (1962)

TABLA 1-2. Clases de procesos de separación. (*Continuación.*)

Nombre	*Alimento*	*Agente de separación*	*Productos*	*Principio de separación*	*Ejemplo práctico*	*Referencias*
13. Ósmosis	Solución salina	Solución salina más concentrada; membrana	Dos líquidos	La tendencia a conseguir presiones osmóticas uniformes separa agua de la solución más diluida	Sugerida para deshidratación de alimentos	Moore (1963)
14. Fraccionamiento por burbujeo; fraccionamiento por espuma	Líquido	Burbujas aire ascendentes; algunas veces también tensoactivos acomplejantes	Dos líquidos	Tendencia de las moléculas tensoactivas a acumularse en la interfase gas-líquido y ascender con las burbujas de aire	Eliminación de detergentes de residuos de lavandería; flotación de minerales	Schoen (1962); Lemlich (1968); Karger & De Vivo (1968)
15. Flotación	Sólidos pulverulentos mezclados	Tensoactivos añadidos; burbujas de aire ascendentes	Dos sólidos	Tendencia de los tensoactivos a adsorberse preferentemente sobre un compuesto sólido	Flotación de minerales; recuperación de sulfuro de zinc de ganga de carbonato	Perry et al. (1963)
16. Separación magnética	Sólidos pulverulentos mezclados	Campo magnético	Dos sólidos	Atracción de materiales en un campo magnético	Concentración de minerales ferrosos	Perry et al. (1963)
17. Cromatografía de papel	Líquido	Capilaridad; papel o fase gel	Regiones de papel humedecido	Solubilidades preferibles y potenciales de adsorción en dos fases	Separación de proteínas	Cassidy (1957)
18. Criodeshidratación	Sólido conteniendo agua	Calor	Sólido seco y vapor de agua	Sublimación de agua	Deshidratación de alimentos	Van Arsdel (1963)

19. Desublimación	Vapor	Enfriamiento	Sólido y vapor	Condensación preferente (desublimación); participación preferente en la estructura cristalina	Purificación de anhídrico ftálico	Perry et al. (1963)
20. Filtración a través de un gel	Líquido	Gel sólido	Fase gel y líquido	Diferencia en tamaño molecular y, por tanto, habilidad para penetrar una matriz de gel hinchada	Purificación de productos farmacéuticos; separación de proteínas	Altgelt (1968)
21. Reacciones de intercambio a temperatura dual	Fluido	Calentamiento y enfriamiento	Dos fluidos	Diferencia en la constante de equilibrio de reacción a dos temperaturas diferentes	Separación de hidrógeno y deuterio	Benedict & Pigford (1957)
22. Fusión por zonas	Sólido	Calor	Sólido de composición no uniforme	Igual que cristalización	Ultrapurificación de metales	Pfann (1966)
Procesos de separación controlados por la velocidad						
1. Difusión gaseosa	Gas	Gradiente de presión (trabajo de compresor)	Gases	Diferencia en velocidades de Knudsen o difusión superficial a través de una barrera porosa	Concentración de F_6U^{235} a partir de F_6U natural	Benedict & Pigford (1957); Perry et al. (1963); Hewlett & Anderson (1962); Smythe (1945)
2. Difusión por barrido	Gas	Vapor condensable	Gases	Difusividades diferentes frente al movimiento de barrido del flujo cruzado del vapor	Sugerida para difusión isótopos, helio de metano, etc.	Benedict & Boas (1951); Cichelli et al. (1951)

TABLA 1-2. Clases de procesos de separación. (*Continuación.*)

Nombre	*Alimento*	*Agente de separación*	*Productos*	*Principio de separación*	*Ejemplo práctico*	*Referencias*
3. Difusión térmica	Gas o líquido	Gradiente de temperatura	Gases o líquidos	Velocidades diferentes de difusión térmica	Sugerida para separación de isótopos, etc.	Benedict & Pigford (1957); Perry et al. (1963); Schoen (1962); Weissberger (1956)
4. Espectrometría de masas	Gas	Campo magnético	Gases	Cargas diferentes por unidad másica	Separación de isótopos	Benedict & Pigford (1957); Smythe (1945); Hewlett & Anderson (1962)
5. Diálisis	Líquido	Membrana selectiva; disolvente	Líquidos	Velocidades diferentes de transporte difusional a través de una membrana (no flujo convectivo)	Recuperación de NaOH en la fabricación de rayón; riñón artificial	Perry et al. (1963); Rickles (1966); Dedrick et al. (1968); Weissberger (1956)
6. Electrodiálisis	Líquido	Membranas aniónicas y catiónicas; campo eléctrico	Líquidos	Tendencia de las membranas aniónicas a dejar pasar solamente aniones, etc.	Desalinación de aguas salobres	Perry et al. (1963); Spiegler (1962); Weissberger (1956)
7. Permeabilidad de gases	Gas	Membrana selectiva; gradiente de presión	Gases	Solubilidades y velocidades de transporte diferentes a través de una membrana	Purificación de hidrógeno mediante barreras de paladio	McBride and McKinley (1965); Stern et al. (1965); Weissberger (1956)
8. Electroforesis	Líquido conteniendo coloides	Campo eléctrico	Líquidos	Mobilidades iónicas diferentes de los coloides	Separación de proteínas	Schoen (1962); Weissberger (1956); Bier (1959)
9. Electrólisis con reacción	Líquido	Energía eléctrica	Líquidos	Velocidades diferentes de descarga de los iones en los electrodos	Concentración de HDO en H_2O *	Benedict & Pigford (1957)

10. Ultracentrifugación	Líquido	Fuerza centrífuga	Dos líquidos	Difusión de la presión	Separación de grandes moléculas poliméricas según su peso molecular	Schachman (1959)
11. Ósmosis inversa	Solución líquida	Gradiente de presión (energía de bombeo) + membrana	Dos soluciones líquidas	Difusividades y solubilidades combinadas diferentes de los compuestos en la membrana	Desalinación del agua del mar	Merten (1966); Michaels (1968b)
12. Ultrafiltración	Solución líquida conteniendo grandes moléculas o coloides	Gradiente de presión (energía de bombeo) + membrana	Dos fases líquidas	Permeabilidades diferentes a través de la membrana (tamaño molecular)	Tratamiento de aguas residuales; concentración de proteínas; riñón artificial	Michaels (1968a); Dedrick et al. (1968); Michaels (1968b)
13. Destilación molecular	Mezclas líquidas	Calor y vacío	Líquido y vapor	Diferencia en la velocidad máxima de vaporización según la teoría cinética. Proporcional a la presión de vapor ÷ (peso molecular)$^{1/2}$	Separación de ésteres de la vitamina A y productos intermedios	Perry et al. (1963); Burrows (1960)
Procesos de separación mecánica						
1. Filtración	Líquido + sólido	Reducción de presión (energía); medio filtrante	Líquido + sólido	Tamaño del sólido mayor que el tamaño del poro del medio filtrante	Recuperación de catalizadores enlodados	Perry et al. (1963); Weissberger (1956)
2. Eliminador de nieblas o polvos de malla	Gas + sólido o líquido	Reducción de presión (energía); malla de alambre	Gas + sólido o líquido	Igual	Eliminación de nieblas de H_2SO_4 de gases de chimenea	Perry et al. (1963)

TABLA 1-2. Clases de procesos de separación. (*Continuación.*)

3. Sedimentación	Líquido + sólido u otro líquido inmiscible	Gravedad	Líquido + sólido u otro líquido inmiscible	Diferencia de densidad	Clarificación de soluciones oscuras	Perry et al. (1963)
4. Centrifugación (tipo sedimentación)	Líquido + sólido u otro líquido inmiscible	Fuerza centrífuga	Líquido + sólido u otro líquido inmiscible	Diferencia de densidad	Recuperación de productos de reacción insolubles	Perry et al. (1963); Weissberger (1956)
5. Centrifugación (tipo filtración)	Líquido + sólido	Fuerza centrífuga	Líquido + sólido	Tamaño del sólido mayor que el tamaño del poro del medio filtrante	Véase figura 1-2	Perry et al. (1963); Weissberger (1956)
6. Ciclón	Gas + sólido o líquido	Flujo (inercia)	Gas + sólido o líquido	Diferencia de densidad	Recuperación de finos de catalizador fluidizado	Perry et al. (1963)
7. Precipitación electrostática	Gas + sólidos finos	Campo eléctrico	Gas + sólidos finos	Carga en las partículas sólidas finas	Eliminación de polvos de gases de chimenea	Perry et al. (1963)

† H_2 se descarga más fácilmente que HD en el cátodo. El enriquecimiento es sustancialmente mayor que el que corresponde al equilibrio gas-líquido, debido a los factores de velocidad.

las fracciones másicas, caudales molares de los componentes individuales, o por caudales másicos de los mismos.

Una separación efectiva se consigue en el momento en que el factor de separación difiere significativamente de la unidad. Si $\alpha_{ij}^{S} = 1$, ninguna separación de los componentes i y j tiene lugar. Si $\alpha_{ij}^{S} > 1$, el componente i tiende a concentrarse en el producto 1 más que lo hace el componente j, y el componente j tiende a concentrarse en el producto 2 más que lo hace el componente i. Por otro lado, si $\alpha_{ij}^{S} < 1$, el componente j tiende a concentrarse en el producto 1 preferentemente, y el componente i tiende a concentrarse preferentemente en el producto 2. Por convención, los componentes i y j se seleccionan generalmente de modo que α_{ij}^{S}, definido por la ecuación 1-1, sea superior a la unidad.

El factor de separación refleja las diferencias en las composiciones de equilibrio y velocidades de transporte debidas a los fenómenos físicos fundamentales que provocan la separación. Puede reflejar también la construcción y la configuración del flujo del equipo de separación. Por esta razón es conveniente definir un *factor de separación inherente,* que se definirá por α_{ij}, sin supraíndice. El factor de separación inherente es el factor de separación que se obtendría bajo condiciones ideales, a saber:

1. Para los *procesos de separación de equilibrio* el factor de separación inherente corresponde a aquellas composiciones del producto que se obtendrían cuando se alcanzase el equilibrio completo entre las fases.

2. Para *procesos de separación controlados por la velocidad* el factor de separación inherente corresponde a aquellas composiciones del producto que ocurrirían en presencia de un solo mecanismo controlante de transporte físico, sin complicaciones procedentes de fenómenos de transporte competitivos, configuraciones de flujo, u otros efectos extraños.

Estas definiciones se ilustran con ejemplos en la sección siguiente.

Se vera que el factor de separación inherente α_{ij} y el factor de separación real α_{ij}^{S}, basados en las composiciones reales del producto (ecuación 1-1), pueden utilizarse para el análisis de los procesos de separación. Cuando α_{ij} puede deducirse de forma relativamente fácil, la aproximación más común es analizar un proceso de separación sobre la base del factor de separación inherente α_{ij}, y tener en cuenta las desviaciones de la idealidad a través de *eficacias.* Este procedimiento es ventajoso, puesto que, como se verá, α_{ij} es frecuentemente *insensible* a los cambios en la composición de la mezcla, temperatura y presión. En los capítulos 3 y 12 se desarrollarán el concepto y uso de las eficacias.

Por otro lado, existen situaciones donde los fenómenos físicos que gobiernan los procesos de separación son tan complejos o poco conocidos que no puede

definirse un factor de separación inherente. En estos casos se debe trabajar necesariamente con α_{ij}^{S} deducido empíricamente de los datos experimentales. Por ejemplo, ésta es la situación para separaciones mediante electrólisis y flotación.

La cantidad α_{ij}^{S} puede estar más próxima o más distante de la unidad que α_{ij}, pero si α_{ij} es la unidad, entonces es imperativo que α_{ij}^{S} sea la unidad, no importa cuál sea la configuración del flujo u otros efectos añadidos. Dicho de otra forma, ninguna configuración de flujo puede proporcionar una separación si no están presentes los fenómenos físicos fundamentales necesarios para causar la separación.

FACTORES DE SEPARACIÓN INHERENTES: PROCESOS DE EQUILIBRIO

Para los procesos de separación basados en el equilibrio de fases inmiscibles es útil definir la cantidad

$$K_i = \frac{x_{i1}}{x_{i2}} \quad \text{en el equilibrio} \tag{1-2}$$

K_i se denomina *razón de equilibrio* para el componente i, y es la razón de la fracción molar de i en la fase 1 a la fracción molar de i en la fase 2 en el *equilibrio*. El factor de separación inherente viene dado entonces por la ecuación 1-1 como

$$\alpha_{ij} = \frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}} = \frac{K_i}{K_j} \tag{1-3}$$

α_{ij} sustituye a α_{ij}^{S} en la ecuación 1-1 con objeto de obtener la ecuación 1-3, puesto que se está considerando el caso especial de equilibrio del producto completo.

SISTEMAS VAPOR-LÍQUIDO

Para los procesos basados en el equilibrio entre las fases gaseosa y líquida α_{ij}, K_i y K_j pueden relacionarse a las presiones de vapor y coeficientes de actividad. Si los componentes de la mezcla obedecen las leyes de Raoult y de Dalton,

$$p_i = Py_i = P_i^o x_i \tag{1-4}$$

donde y_i y x_i son las fracciones molares de i en las fases gaseosa y líquida, respectivamente, P es la presión total, p_i es la presión parcial de i en el gas, y P_i^o es la presión de vapor del líquido puro i. En este caso,

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P} \tag{1-5}$$

y

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^o}{P_j^o} \tag{1-6}$$

El factor de separación inherente α_{ij} en un sistema vapor-líquido se denomina comúnmente *volatilidad relativa.* Las razones para este nombre son evidentes en la ecuación 1-6, donde, para un sistema ideal, α_{ij} es simplemente la razón de las presiones de vapor de i y j.

De la ecuación 1-5 es evidente que (K_iP) debe ser independiente del nivel de presión. Esto es verdad a presiones suficientemente bajas para que pueda mantenerse la hipótesis de gas perfecto y que la corrección de presión de vapor de Poynting sea insignificante. Cuando (K_iP) y (K_jP) son independientes de la presión, α_{ij} será necesariamente independiente de la presión. Las presiones de vapor de i y j dependen de la temperatura; por tanto, K_i y K_j son funciones de la temperatura. Puesto que α_{ij} es proporcional a la razón de las presiones de vapor, y puesto que las presiones de vapor aumentan cuando la temperatura aumenta, α_{ij} será menos sensible a la temperatura que lo son K_i y K_j. En intervalos pequeños de temperatura α_{ij} puede tomarse con frecuencia constante. Es importante también advertir en la ecuación 1-6 que en el caso de que se cumplan las leyes de Raoult y Dalton α_{ij} no es función de la composición del líquido o del vapor. Por consiguiente, para esta situación, α_{ij} es independiente de la presión y de la composición, y es insensible a la temperatura.

La mayoría de las soluciones encontradas en los procesos de separación vapor-líquido son *no ideales,* es decir, no obedecen la ley de Raoult. En estos casos la ecuación 1-4 se modifica normalmente incluyendo un coeficiente de actividad de la fase líquida γ,

$$p_i = Py_i = \gamma_i P_i^o x_i \tag{1-7}$$

A elevadas presiones son necesarios también un coeficiente de actividad de la fase vapor y coeficientes de fugacidad de la fase líquida y vapor (Prausnitz, 1969). El coeficiente de actividad de la fase líquida depende de la composición. El estado estándar de referencia se elige normalmente como $\gamma_i = 1$ para el componente puro i. Si $\gamma_i > 1$, se dice que existen desviaciones *positivas* de la idealidad en la solución líquida, y si $\gamma_i < 1$, existen desviaciones *negativas* de la idealidad en la solución líquida. Las desviaciones positivas son más frecuentes y tienen lugar cuando las moléculas de los diferentes compuestos no son semejantes y no existen interacciones preferenciales entre ellos. Las desviaciones negativas tienen lugar cuando existen fuerzas atractivas preferentes (enlaces de hidrógeno, etc.) entre las moléculas de dos compuestos diferentes que no tendrían lugar para los mismos compuestos solos.

Para soluciones no ideales, las ecuaciones 1-5 y 1-6 se convierten en

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^o}{P} \tag{1-8}$$

y

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i P_i^o}{\gamma_j P_j^o} \tag{1-9}$$

Ahora, K_i y α_{ij} dependen de la composición debido a la dependencia de la composición de γ_i y γ_j. Sin embargo, todavía es cierto que α_{ij} es relativamente insensible a la temperatura, presión y composición.

SISTEMAS BINARIOS

En una mezcla binaria conteniendo sólo i y j, haciendo las sustituciones $y_j = 1 - y_i$ y $x_j = 1 - x_i$ en la definición de α_{ij}^S, se obtiene:

$$\alpha_{ij}^S = \frac{y_i(1 - x_i)}{x_i(1 - y_i)} \tag{1-10}$$

que puede reajustarse como sigue:

$$y_i = \frac{\alpha_{ij}^S x_i}{1 + (\alpha_{ij}^S - 1)x_i} \tag{1-11}$$

La ecuación 1-11 relaciona y_i a α_{ij}^S y x_i en un sistema vapor-líquido binario. Si las fases líquido y vapor en un sistema vapor-líquido binario están en equilibrio, se puede sustituir α_{ij}^S por α_{ij} en la ecuación 1-11.

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1)x_i} \tag{1-12}$$

El sistema benceno-tolueno cumple con bastante aproximación la ley de Raoult. Las presiones de vapor de benceno y tolueno a 250 °F son 3,0 y 1,33 atm, respectivamente. Por tanto, a 250 °F,

$$\alpha_{BT} = \frac{3{,}0\,\text{atm}}{1{,}33\,\text{atm}} = 2.25$$

Sustituyendo este valor de α_{BT} en la ecuación 1-12 se obtiene

$$y_B = \frac{2{,}25x_B}{1 + 1{,}25x_B} \tag{1-13}$$

La ecuación 1-13 proporciona una relación entre todas las composiciones posibles del producto en equilibrio a 250 °F. La figura 1-18 muestra la ecuación 1-13 en forma gráfica. Dos hechos son característicos de estas representaciones para α constante: (1) La curva corta la línea $y = x$ sólo para $x = y = 0$ y $x = y = 1$, y (2) la curva es simétrica con respecto a la línea $y = 1 - x$.

En la figura 1-18 la temperatura se mantiene constante para todos los valores de y_B y x_B, pero la presión necesariamente varía a medida que x_B o y_B cambia. En la mayoría de los libros de texto de termodinámica y química física se desarrolla la *regla de las fases de Gibbs,* que establece que

$$P + F = C + 2 \tag{1-14}$$

donde P = número de fases presentes
C = número de componentes
F = número de *variables independientemente especificables*

Para el equilibrio entre las fases vapor y líquido en un sistema binario $P = 2$ y $C = 2$, por tanto $F = 2$. Si se especifica la composición de una fase, se consume una de las variables independientes, ya que en un sistema binario fijando x_i para un componente queda fijada la fracción molar del otro componente a $1 - x_i$. Si se fija la temperatura, como en la figura 1-18, entonces queda fijada la segunda variable independiente y todas las demás variables son dependientes de estas dos. En la figura 1-18 la presión total varía monótonamente desde 1,33 atm. (presión de vapor del tolueno) para $x_B = 0$ hasta 3,0 atm (presión de vapor del benceno) para $x_B = 1$.

En el análisis de los problemas de separación con frecuencia es más realista fijar la presión total como una variable especificada que la temperatura. Si se especifican la presión y x_i (dos variables independientes) en un sistema binario

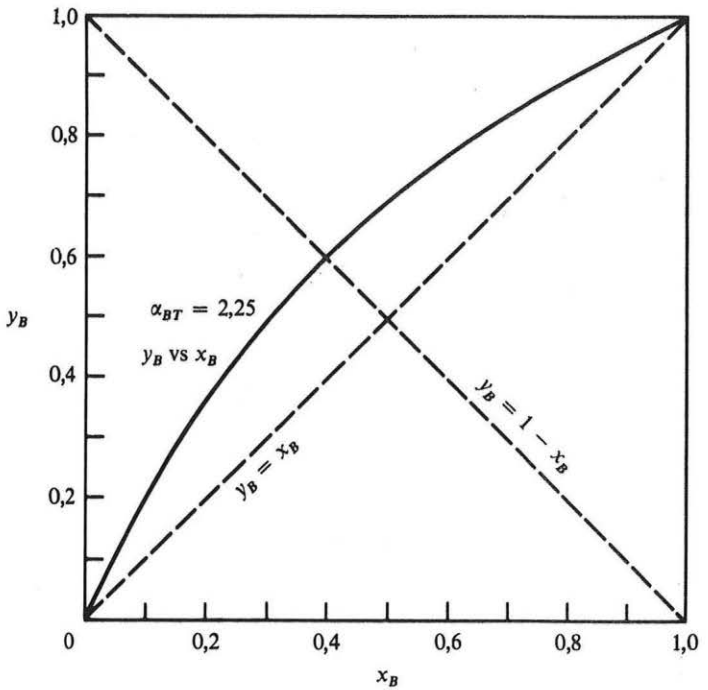


FIG. 1-18. Composiciones del vapor y del líquido para un caso de α_{ij} constante, correspondiente al sistema benceno-tolueno a 250 °F.

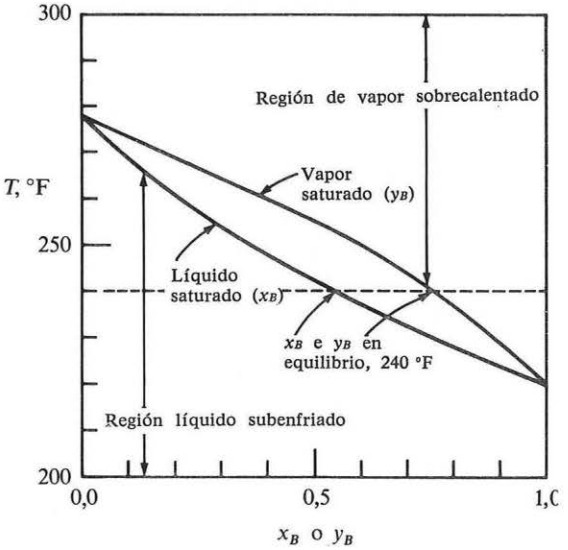


FIG. 1-19. Temperatura frente a composición para el equilibrio vapor-líquido, a 2,0 atm para el sistema binario benceno-tolueno.

de equilibrio vapor-líquido, se puede entonces, de acuerdo con la regla de las fases, deducir la temperatura e y_i. La figura 1-19 es una representación de la temperatura de equilibrio frente a x_B para el sistema benceno-tolueno a una presión total constante de 2,0 atm; también está representada y_B frente a T o x_B. Un gráfico de y_B frente a x_B puede prepararse leyendo los valores de y_B y x_B, que corresponden a una T dada (línea de trazos en la figura 1-19). Este gráfico yx será diferente del de la figura 1-18, puesto que la razón de presiones de vapor, y por tanto α_{BT} cambia al cambiar la temperatura. Sin embargo, la diferencia será pequeña, ya que α_{BT} varía sólo un 14 % cuando T cambia de 221 a 278 °F.

La región por encima de la curva de vapor saturado (es decir, vapor en equilibrio con el líquido) en la figura 1-19 corresponde a la presencia de vapor sobrecalentado sin líquido capaz de coexistir en equilibrio. La región por debajo de la curva de líquido saturado corresponde a líquido subenfriado sin vapor capaz de coexistir en equilibrio. La región entre las curvas de vapor y líquido saturados corresponde a una mezcla de dos fases.

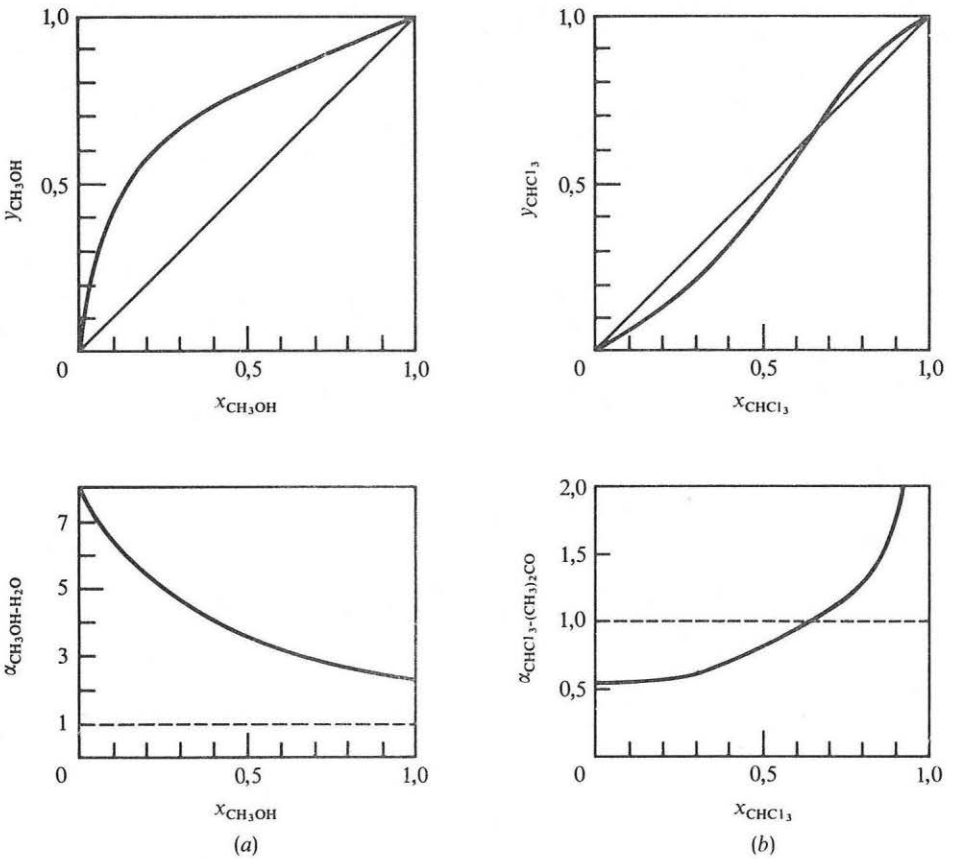
La figura 1-20 muestra representaciones típicas de α_{ij} e y_i frente a x_i para sistemas binarios vapor-líquido con desviaciones positivas y negativas de la idealidad. Las tendencias características de α_{ij} frente a x_i para desviaciones positivas y negativas vienen del hecho de que γ_i difiere más de la unidad a x_i *bajos,* mientras γ_j difiere más de la unidad a x_i *altos.* Puesto que γ_i/γ_j en un sistema positivo es, por tanto, mayor para x_i bajos, α_{ij} para un sistema positivo es más elevado para x_i bajos. Para un sistema negativo los razonamientos son opuestos.

Los sistemas donde existen grandes desviaciones de la idealidad y/o puntos de ebullición próximos de los componentes puros implicados producen con frecuencia *azeotropos*, donde la curva de y_i frente a x_i cruza la línea $y_i = x_i$. Para la composición azeotrópica $y_i = x_i$; por tanto, $\alpha_{ij} = 1{,}0$ y la separación no es posible. Un azeotropo se presenta en el sistema cloroformo-acetona.

SISTEMAS LÍQUIDO-LÍQUIDO

Para el equilibrio entre dos fases líquidas inmiscibles, tal como ocurre en los procesos de extracción líquido-líquido, se puede utilizar la ecuación 1-7 para las

FIG. 1-20. Comportamiento de equilibrio vapor-líquido para soluciones binarias no ideales. (*a*) Sistema metanol-agua para $P = 760$ mm Hg (desviaciones positivas). (*b*) Sistema cloroformo-acetona para $P = 760$ mm Hg (desviaciones negativas).



dos fases junto con el postulado de una fase vapor única que está necesariamente en equilibrio con *ambas* fases líquidas y obtener

$$\frac{x_{i1}}{x_{i2}} = \frac{\gamma_{i2}}{\gamma_{i1}} \tag{1-15}$$

que relaciona las fracciones molares del componente i en las fases 1 y 2 en el equilibrio. Para la separación entre los componentes i y j en un proceso líquido-líquido en equilibrio total se puede escribir

$$\alpha_{ij} = \frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}} = \frac{\gamma_{i2}\gamma_{j1}}{\gamma_{i1}\gamma_{j2}} \tag{1-16}$$

Por consiguiente, se puede ver que los procesos de equilibrio líquido-líquido deben implicar necesariamente soluciones no ideales ($\gamma \neq 1$) si α_{ij} ha de ser diferente de la unidad. Se deduce también que α_{ij} dependerá de la composición en un sistema líquido-líquido a menos que el sistema sea tan diluido en el componente i en ambas fases que los coeficientes de actividad permanecerán constantes e iguales a los valores para dilución infinita.

Cuando el factor de separación inherente varía sustancialmente con la composición, normalmente es más conveniente presentar y utilizar los datos de equilibrio en forma gráfica. Considérese el proceso mostrado en la figura 1-21 para la eliminación de ácido acético de una solución de acetato de vinilo y ácido acético (alimento) por extracción del ácido acético en agua (agente de separación) a 25 °C. Las dos fases líquidas parcialmente miscibles se ponen en contacto en una mezcla agitada para llevarlas al equilibrio y entonces se separan físicamente en un sedimentador del que se extraen los productos.

En la figura 1-22 se presenta un diagrama triangular de miscibilidad y datos de equilibrio para este sistema. El diagrama se ha tomado de un prominente libro de texto de química física, donde se discute ampliamente (Daniels & Alberty, 1961). Una propiedad importante de este tipo de diagrama es que la suma de las longitudes de las tres líneas que pueden dibujarse desde cualquier punto interior perpendiculares a cada uno de los tres lados ($DE + DF + DG$ en la figura 1-23) es igual a la altura del triángulo. Puesto que la altura del triángulo en la figura 1-22 o 1-23 es el 100 % de uno de los componentes, cualquier punto dentro del triángulo representa una composición única. El punto P representa el 37 % en peso de acetato de vinilo, 36 % en peso de ácido acético, y 27 % en peso de agua. Las composiciones están expresadas en porcentaje en peso, pero podrían ser también porcentajes molares.

Cualquier mezcla en el interior de la línea envolvente de la figura 1-22 corresponde a miscibilidad parcial; se forman dos fases líquidas, pero los tres componentes están presentes en alguna proporción en las dos fases. Las composicio-

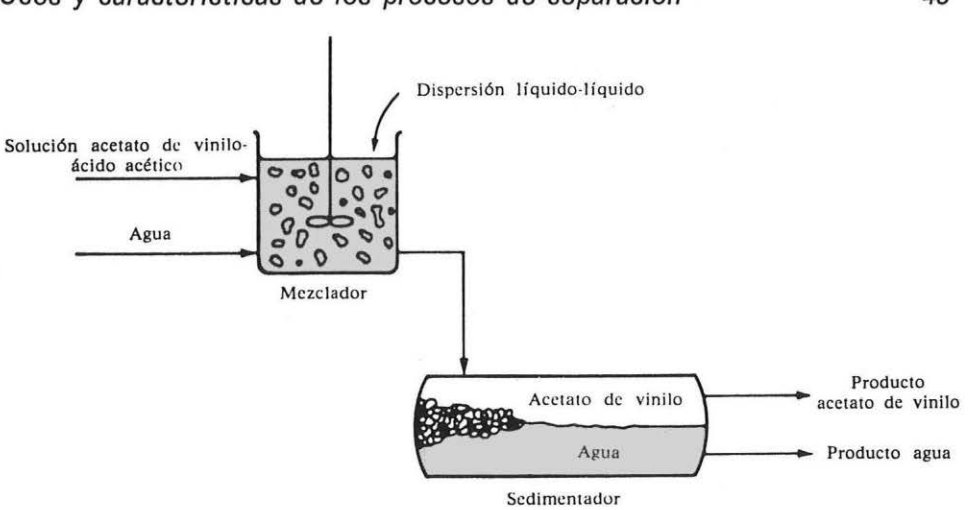


FIG. 1-21. Extracción de ácido acético de acetato de vinilo mediante agua.

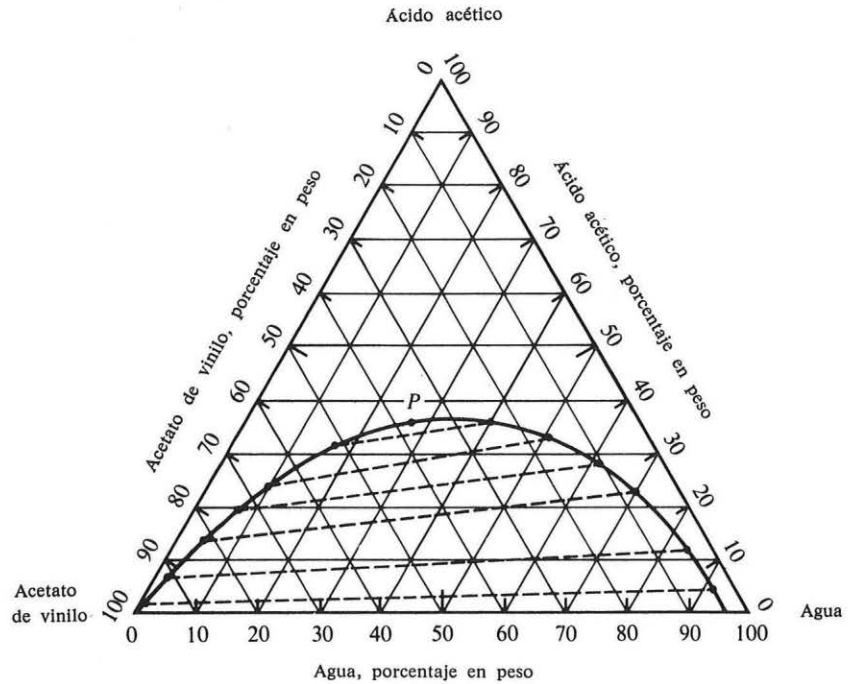


FIG. 1-22. Datos de equilibrio para el sistema acetato de vinilo-ácido acético-agua a 25 °C.

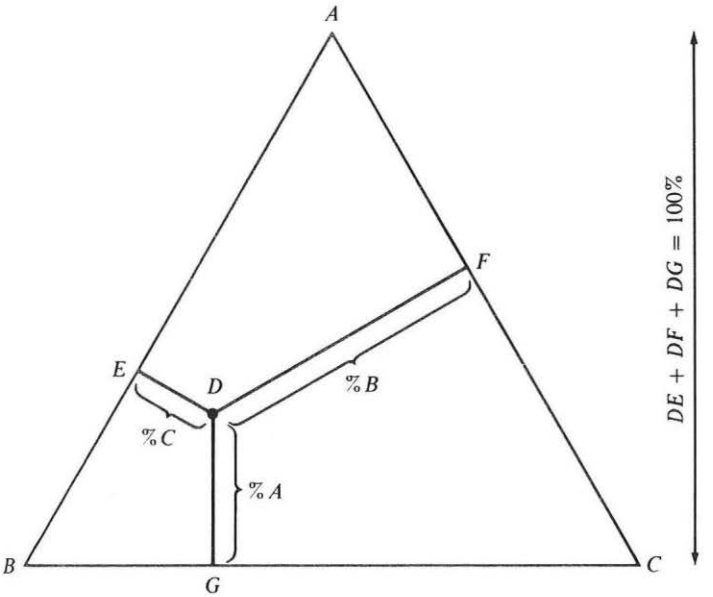


FIG. 1-23. Coordenadas de composición en un diagrama triangular para un sistema ternario.

nes de equilibrio de las dos fases están relacionadas por las líneas de unión de equilibrio, líneas de trazos en la figura 1-22. La composición indicada con *P* corresponde también al *punto crítico,* punto sobre la línea envolvente de fases en el que las dos fases en equilibrio tienen composiciones idénticas. Cualquier concentración superior de ácido acético en el sistema da miscibilidad total, en cuyo caso no existen más dos fases líquidas, y la separación mostrada en la figura 1-21 no tendrá lugar.

En este proceso la separación es entre ácido acético y acetato de vinilo, actuando el agua en calidad de agente de separación. Debido a esto, una representación más clara de la separación y del factor de separación se puede obtener disponiendo los datos de equilibrio sobre una base de cálculo «libre de agua». En las figuras 1-24 y 1-25 se han representado gráficos de este tipo. En estos diagramas las composiciones se refieren solamente a los dos componentes que están siendo separados el uno del otro. En la figura 1-24 se ha representado la masa de ácido acético por masa de ácido acético + acetato de vinilo en la fase rica en agua (w_w') frente al mismo factor en la fase rica en acetato de vinilo (w_v'). En la figura 1-25 se ha representado el factor de separación de equilibrio frente a la composición. El factor de separación se define aquí como

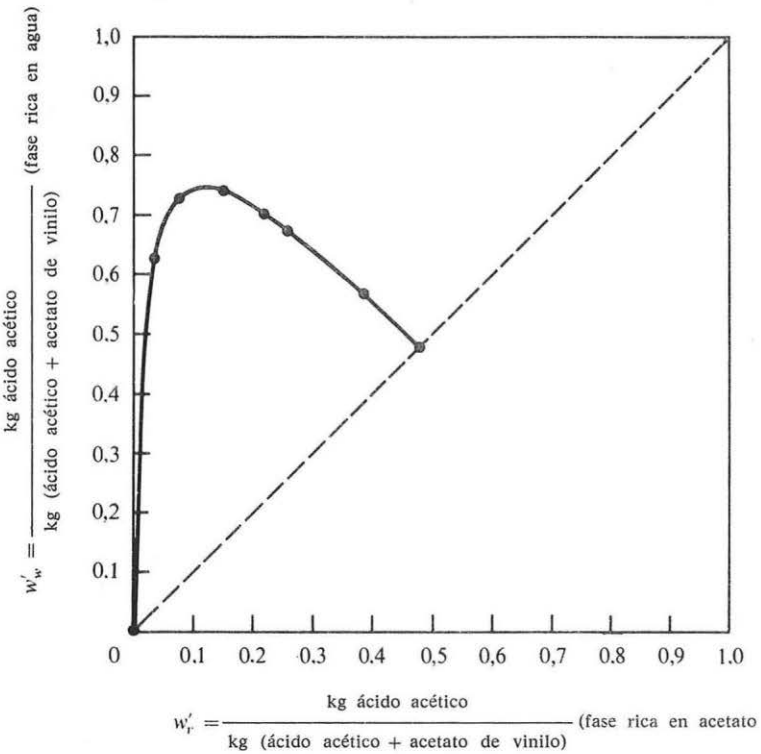


FIG. 1-24. Relación entre las composiciones del producto para el sistema acetato de vinilo-ácido acético-agua; base en peso.

$$\alpha_{\text{ácido acético-acetato de vinilo}} = \frac{w'_w(1 - w'_v)}{w'_v(1 - w'_w)} \tag{1-17}$$

Las figuras 1-24 y 1-25 muestran que α varía marcadamente con la composición y que la forma del diagrama $w_w'w_v'$ es muy diferente de la forma del diagrama yx (fig. 1-18) para una α constante. Nótese de nuevo que la separación es independiente de la base tomada para las composiciones, es decir, el factor de separación basado en fracciones molares es el mismo que el basado en fracciones másicas.

SISTEMAS LÍQUIDO-SÓLIDO

La figura 1-26 es un diagrama de fases mostrando las condiciones de equilibrio *m*-cresol + *p*-cresol (Chivate & Shah, 1956). Si las fases sólida y líquida en equilibrio han de estar presentes para este sistema binario, por la regla de las

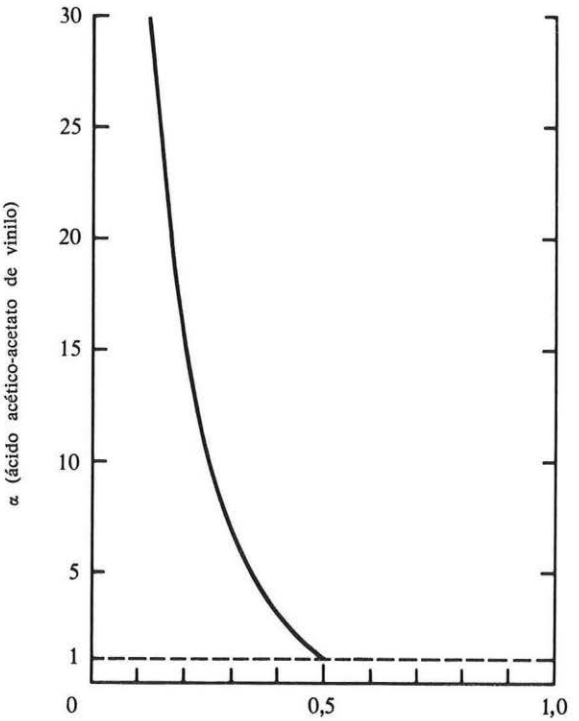


FIG. 1-25. Factor de separación para el proceso de extracción de ácido acético.

fases (ecuación 1-14) existen dos variables que pueden especificarse independiente. Si estas variables son (1) la presión total y (2) la fracción molar de *m*-cresol en la fase líquida, el sistema queda entonces fijado, y la temperatura y la composición de la fase sólida son variables dependientes. En la figura 1-26 las curvas marcadas *composiciones de solución* muestran la temperatura a la que un sólido en equilibrio puede coexistir con cualquier fracción molar dada de *m*-cresol en el líquido. Por debajo de 40 % de *m*-cresol en el líquido, el sólido en equilibrio será *p*-cresol puro. Entre 40 y 90 % de *m*-cresol en el líquido, el sólido en equilibrio es un compuesto intermolecular conteniendo dos moléculas de *m*-cresol por cada molécula de *p*-cresol. Por encima de 90 % de *m*-cresol en el líquido, el sólido en equilibrio es *m*-cresol puro. Las diversas regiones en el diagrama de fases tienen etiquetas indicando las dos fases que coexistirían en equilibrio si la composición global de las dos fases *combinadas* estuviera dentro de la región correspondiente por una temperatura particular. Por ejemplo, si la composición

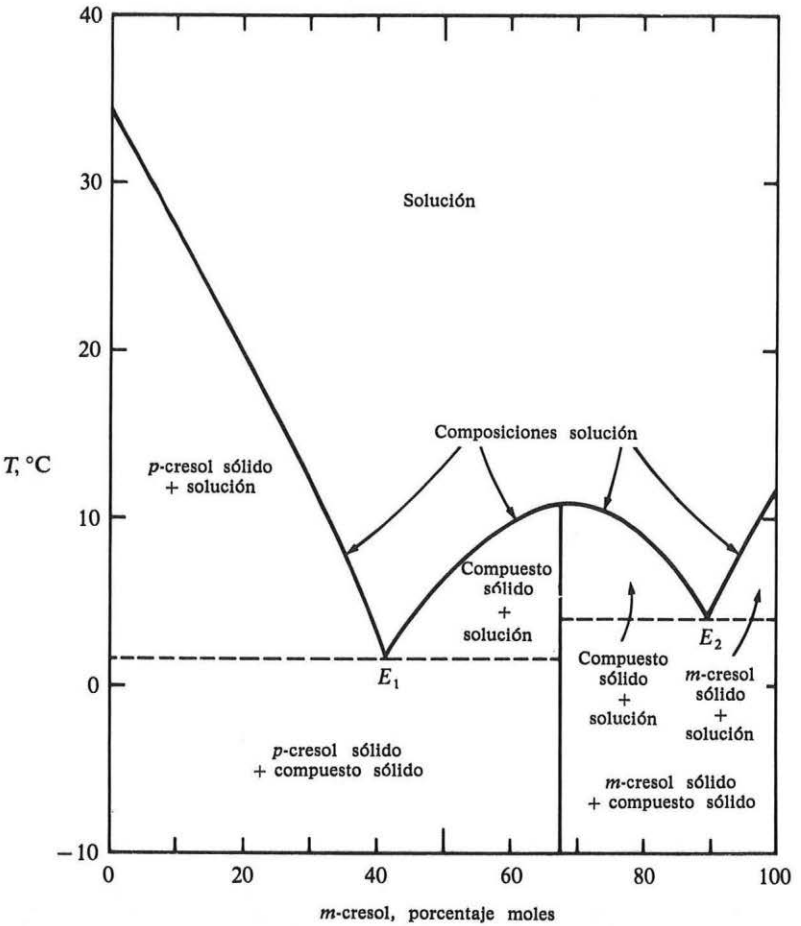


FIG. 1-26. Diagrama fases para el sistema *m*-cresol - *p*-cresol a 1 atm.

global fuese 8 % de *m*-cresol a 14 °C, las dos fases presentes serían *p*-cresol sólido y un líquido conteniendo 27 % de *m*-cresol.

Los puntos marcados E_1 y E_2 en la figura 1-26 se conocen como puntos *eutécticos*. Representan mínimos en el gráfico de punto de congelación frente a composición (la curva composiciones de solución). Para congelar completamente cualquier mezcla de *m*-cresol y *p*-cresol, es necesario enfriar la mezcla a una temperatura por debajo de la temperatura eutéctica apropiada (1,6 °C para una mezcla inicial en el intervalo $0 < x_L < 0{,}67$ o 4 °C para una mezcla inicial en el intervalo $0{,}67 < x_L < 1{,}0$). Considérese, por ejemplo, el enfriamiento de una mezcla

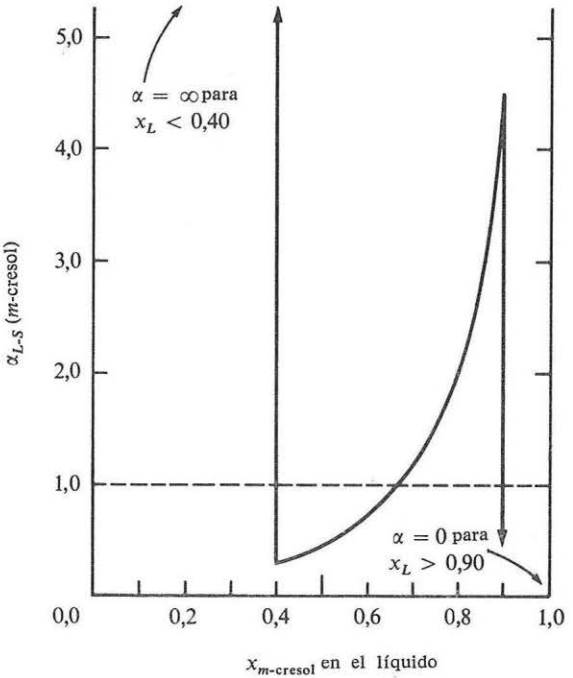


FIG. 1-27. Factor de separación frente a composición del líquido para el equilibrio líquido-sólido *m*-cresol - *p*-cresol.

líquida conteniendo 60 % de *m*-cresol. Cuando esta mezcla se enfría, empezará a formarse sólido a 9,5 °C. Este sólido será el compuesto $x_S = 0{,}67$. Puesto que el sólido formado es más rico en *m*-cresol que el líquido original, el líquido restante quedará más pobre en *m*-cresol. A medida que la temperatura se hace descender más, la composición del líquido restante se moverá a lo largo de la curva de composiciones de la solución hacia el punto eutéctico E_1. Cuando el líquido residual contiene 40 % de *m*-cresol y la temperatura ha alcanzado, por tanto, 1,6 %, cualquier descenso ulterior de la temperatura requerirá que *todo* el líquido restante solidifique a la temperatura y composición eutécticas. Este análisis será similar para cualquier otra composición inicial de líquido antes de la congelación.

El comportamiento x_L-x_S (fracción molar del líquido frente a fracción molar del sólido) correspondiente a la figura 1-26 es muy diferente del comportamiento *yx* correspondiente a la figura 1-19 para el sistema vapor-líquido benceno-tolueno. Para $0 < x_L < 0{,}40$ (fracción molar de *m*-cresol en el líquido), $x_S = 0{,}00$. Para $0{,}40 < x_L < 0{,}90$, $x_S = 0{,}67$. Para $0{,}90 < x_L < 1{,}00$, $x_S = 1{,}00$. Por consiguiente, la x_S en equilibrio es discontinua y puede asumir sólo tres valores discretos. En la figura 1-27 se muestra una representación del factor de separación

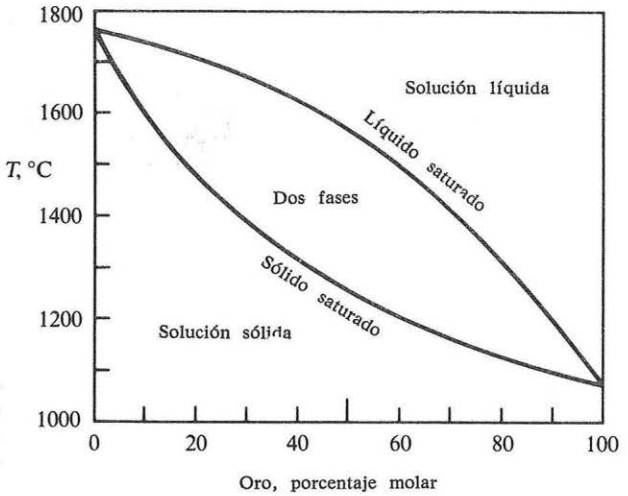


FIG. 1-28. Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema binario oro-platino, un sistema formando una solución sólida (Daniels & Alberty, 1961).

de equilibrio para este sistema ($\alpha_{m\text{-cresol}-p\text{-cresol}}$) frente a x_L. El lector deberá establecer por sí mismo las razones para la forma de este gráfico.

No todos los equilibrios líquido-sólido para mezclas muestran el comportamiento de la figura 1-26 con sólidos formables de sólo unas pocas composiciones discretas. La figura 1-28 muestra un diagrama de fases líquido-sólido para el sistema oro-platino (Daniels & Alberty, 1961). Este diagrama es similar al diagrama temperatura-composición para benceno-tolueno mostrado en la figura 1-19, y conducirá a un diagrama x_L-x_S similar al diagrama yx de la figura 1-18. Pueden formarse fases sólidas en equilibrio de todas las composiciones, dependiendo de la composición de la fase líquida a partir de la cual se están formando. Los sistemas dando soluciones sólidas son más raros que aquellos que muestran puntos eutécticos y que forman sólidos de sólo unas pocas composiciones discretas. Para formar una solución sólida, dos sustancias deben formar una estructura cristalina compatible una con la otra. Esto ocurre para el oro y el platino, pero no para la mezcla de cresoles, incluso aunque los cresoles sean isómeros.

SISTEMAS CON FACTOR DE SEPARACIÓN INFINITO

Para algunas separaciones de equilibrio la relación entre las composiciones del producto se determina de una manera bastante más sencilla. Un ejemplo es el proceso clásico para obtener agua pura a partir del agua del mar por evaporación. La separación deseada es agua pura por un lado y sales disueltas por otro. Sin embargo, en este caso las sales son para todos los intentos y propósitos enteramente no volátiles. El factor de separación de equilibrio, o volatilidad relativa, viene dado por

$$\alpha_{WS} = \frac{y_W}{x_W}\frac{x_S}{y_S} \tag{1-18}$$

donde W se refiere al agua y S a la sal. Puesto que y_S es necesariamente igual a cero y las otras tres fracciones molares son finitas, α_{WS} debe tender a infinito. Este α infinito corresponde a una separación «perfecta»; nada de sal está presente en el agua evaporada.

Los equilibrios sólido-líquido dan también, con frecuencia, un factor de separación infinito. Como se ha visto, el sistema *m*-cresol-*p*-cresol mostrado en la figura 1-26 da una $\alpha_{m\text{-cresol}-p\text{-cresol}}$ de equilibrio infinita para x_L entre 0 y 0,40, y da una $\alpha_{p\text{-cresol}-m\text{-cresol}}$ de equilibrio infinita para x_L entre 0,90 y 1,00.

FUENTES BIBLIOGRÁFICAS DE DATOS DE EQUILIBRIO

Existen varias recopilaciones disponibles de datos de equilibrio vapor-líquido (Chu et al., 1950, 1956; Hala et al., 1967; Perry et al., 1963; Pierotti et al., 1959; Timmermans, 1959-1960). Razones de equilibrio en sistemas hidrocarbonanados pueden obtenerse de consideraciones de presiones de convergencia (N.G.S.P.A., 1957), o pueden predecirse a partir de parámetros de solubilidad y otros parámetros más fundamentales (Chao & Seader, 1961). Prausnitz y colaboradores han extendido la última aproximación a sistemas no hidrocarbonados (1966) de forma que se puede utilizar realmente un computador. Prausnitz y Chueh (1968) presentan métodos para correlacionar y predecir equilibrios líquido-vapor en sistemas a alta presión, de nuevo en una forma adecuada para su ejecución en un computador.

Datos de equilibrio líquido-líquido han sido recopilados e interpretados por Francis (1963) y en el «Perry's *Handbook*» (1963). Solubilidades de gases en líquidos se han recogido en diversos sitios (Himmelblau & Arends, 1959; Perry et al., 1963; Seidell & Linke, 1958; Stephen & Stephen, 1964; Timmermans, 1959-1960). Muchos libros de procesos de separación individuales proporcionan también datos básicos de equilibrio para un número de sistemas. Muchas de las referencias citadas en la tabla 1-2 pueden consultarse a este respecto.

La fuente última de datos de equilibrio es la experimentación. Se han hecho muchos progresos en el uso de las interpretaciones teóricas y modelos para extender los resultados a diferentes condiciones de temperatura y presión e incluso a diferentes sistemas de componentes. Sin embargo, como regla general, es todavía deseable buscar los resultados mediante medidas experimentales de confianza con objeto de predecir las composiciones de equilibrio con precisión.

Referencias para fuentes de datos de equilibrio pertinentes para varios procesos de separación diferentes pueden encontrarse en las series de revisiones anuales publicadas por *Industrial and Engineering Chemistry*. Revisiones de interés a este respecto son las tituladas «Crystallization» (Cristalización), «Liquid-Liquid Extraction» (Extracción líquido-líquido), «Ion Exchange» (Intercambio

iónico), «Distillation» (Destilación) y «Thermodynamics» (Termodinámica). Datos de equilibrio para cualquier sistema particular pueden encontrarse con frecuencia investigando los índices del *Chemical Abstracts* bajo el nombre del sistema.

FACTORES DE SEPARACIÓN INHERENTES: PROCESOS CONTROLADOS POR LA VELOCIDAD

DIFUSIÓN GASEOSA

La teoría del transporte molecular de gases está suficientemente bien desarrollada que hace posible efectuar estimaciones razonables del factor de separación inherente para aquellos procesos de separación basados en velocidades diferentes del transporte molecular en fase gaseosa. Considérese un proceso sencillo de *difusión gaseosa* como el mostrado en la figura 1-29. La mezcla gaseosa a separar está localizada en un lado (el izquierdo) de una *barrera* porosa, por ejemplo, una pieza de metal sinterizado conteniendo espacios huecos entre las partículas metálicas. Se mantiene un gradiente de presión a través de la barrera, con la presión en el lado del alimento (izquierdo) mucho mayor que en el lado del producto (derecho). Este gradiente de presión causa un flujo de moléculas de izquierda a derecha a través de la barrera de la mezcla gaseosa a separar.

Si la barrera tiene poros suficientemente pequeños, y si la presión del gas es suficientemente baja, la trayectoria libre media de las moléculas gaseosas será grande comparada con las dimensiones del poro. Por tanto, el flujo molecular tendrá lugar por el mecanismo de flujo Knudsen, y vendrá expresado por la ecuación

$$N_i = \frac{a(P_1 y_{1i} - P_2 y_{2i})}{\sqrt{M_i T}} \tag{1-19}$$

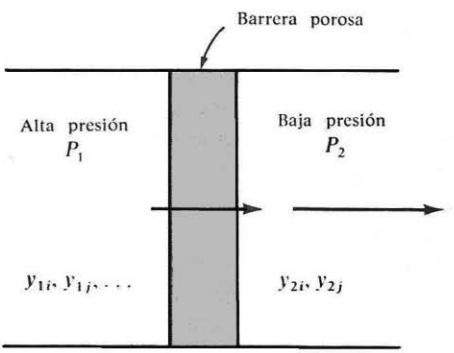


FIG. 1-29. Proceso simplificado de difusión gaseosa.

donde N_i = flujo del componente i a través de la barrera
P_1, P_2 = presiones de los lados de alta y baja presión, respectivamente
y_{1i}, y_{2i} = fracciones molares del componente i en los lados de alta y baja presión, respectivamente
T = temperatura
M_i = peso molecular del componente i
a = factor geométrico dependiente sólo de la estructura de la barrera.

Se supondrá ahora que la composición del lado de alta presión no cambia apreciablemente a lo largo del agotamiento de una de las especies gaseosas. Todo el material en el lado de baja presión ha llegado a través del proceso en estado estacionario descrito por la ecuación 1-19, de modo que

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{y_{2i}}{y_{2j}} \tag{1-20}$$

Se supondrá también para simplificar que $P_2 \ll P_1$. Combinando las ecuaciones (1-19) y (1-20) para este caso, se obtiene

$$\alpha_{ij} = \frac{y_{2i}}{y_{2j}} \frac{y_{1j}}{y_{1i}} = \sqrt{M_j/M_i} \tag{1-21}$$

que no depende de la composición. Para la separación de $U^{235}F_6$ de $U^{238}F_6$ por difusión gaseosa, llevada a cabo por la Atomic Energy Commission, $\alpha_{235-238} = \sqrt{352{,}15/349{,}15} = 1{,}0043$. Por consiguiente, el U^{235} pasa a través de la barrera preferentemente al U^{238}. Los isótopos de uranio se separan en forma de hexafluoruro, ya que el UF_6 es uno de los pocos compuestos de uranio *gaseosos*.

El factor de separación inherente puede, en principio al menos, calcularse también a partir de la teoría molecular para un número de otros procesos controlados por la velocidad, como difusión de barrido y difusión térmica, aunque el análisis es más complejo.

OSMOSIS INVERSA

Para los procesos de separación controlados por la velocidad, donde el mecanismo de transporte a través de la membrana no está bien comprendido todavía, el factor de separación puede determinarse sólo experimentalmente. Considérese, por ejemplo, el proceso de *ósmosis inversa* para fabricar agua pura a partir de agua salada.

En un proceso de ósmosis inversa el objeto es hacer fluir selectivamente el agua fuera de una solución concentrada de sal, a través de una membrana polímera, e introducirla en una solución de baja concentración de sal. El proceso natural de ósmosis provocaría el flujo del agua en la dirección opuesta hasta que

aparezca una diferencia de presión que iguale la *presión osmótica.* La presión osmótica es proporcional a la actividad del soluto y, por tanto, es aproximadamente proporcional a la concentración de sal; para agua de mar natural la presión osmótica es aproximadamente 25 atm. Esto significa que en ausencia de otras fuerzas, el agua tendería a fluir desde el agua pura hacia el agua del mar —a través de una membrana permeable sólo al agua— hasta que aparezca una carga estática de 25 atm u 258 m de agua en el lado del agua del mar. En este momento, el sistema estaría en equilibrio, como se muestra en la figura 1-30. Si la diferencia de presión a través de la membrana fuera menor que la presión osmótica, el agua pasaría al agua del mar por ósmosis, pero cuando la diferencia de presión a través de la membrana es superior a la presión osmótica, el agua fluirá desde la solución del agua de mar al lado del agua pura por ósmosis inversa.

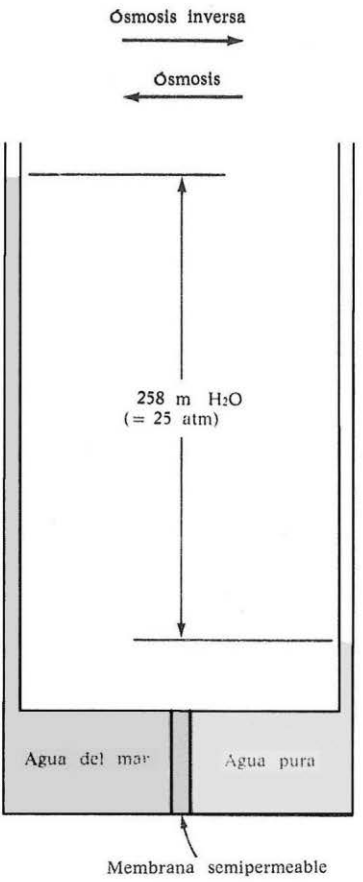


FIG. 1-30. Presión osmótica.

Para que el agua que pasa a través de la membrana esté libre de sal, en el proceso de ósmosis inversa, es necesario que la membrana sea permeable al agua, pero relativamente impermeable a la sal, puesto que la sal pasaría a través de la membrana junto con el agua si ésta fuera permeable a la sal.

Deberá distinguirse la ósmosis inversa de la ultrafiltración y diálisis, que son también procesos controlados por la velocidad basados en membranas polímeras delgadas. En la *ultrafiltración,* moléculas relativamente grandes (polímeros, proteínas, etc.) o coloides se concentran en la solución eliminando algo del disolvente. La molaridad de soluciones de materiales de alto peso molecular es bastante baja; por tanto, la presión osmótica no es significativa. Se utilizará presión para hacer pasar el disolvente (normalmente agua) a través de membranas en la ultrafiltración, pero el nivel de presión puede ser relativamente bajo (1,5 a 7 kg/cm^2) debido a la muy baja presión osmótica y que puede utilizarse una membrana más «abierta» si no se requiere retención de sal. En la *diálisis* el objetivo es eliminar preferencialmente de una solución solutos de bajo peso molecular. El proceso se basa en el hecho de que los solutos de bajo peso molecular tienen un coeficiente de difusión superior a través del material de la membrana al de los solutos de peso molecular superior. El flujo convectivo del disolvente a través de la membrana se evita igualando la presión osmótica de la solución alimento al utilizar un flujo de una solución *isótona* (igual presión osmótica) en el otro lado de la membrana que recoge los solutos que pasan a través de la membrana.

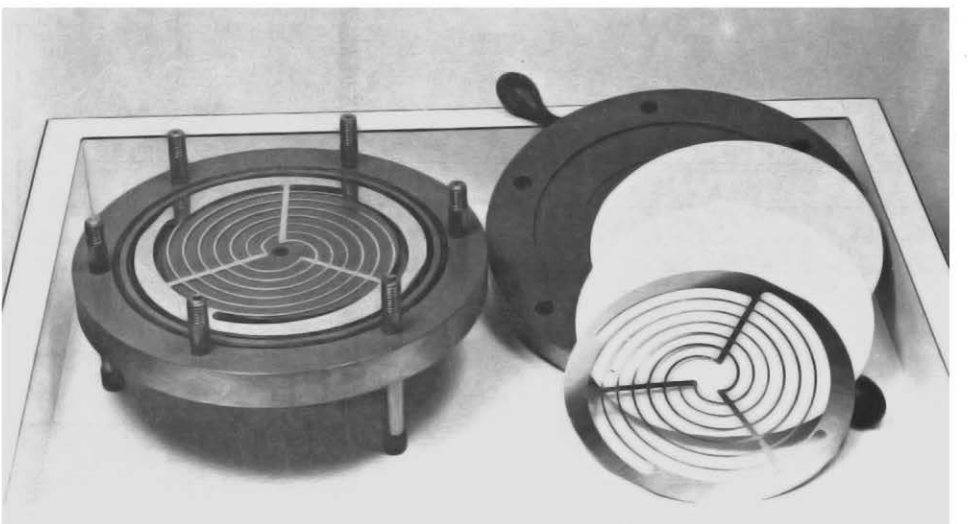


FIG. 1-31. Aparato para ultrafiltración desmontado. (Por cortesía de *Amicon Corp., Lexington, Mass.*)

La figura 1-31 muestra una vista de los componentes de un aparato que se utiliza para llevar a cabo la ultrafiltración. La solución alimento entra por el fondo del módulo y fluye a lo largo de un distanciador espiral en régimen laminar rápido. Por encima del distanciador espiral se coloca una membrana polímera, y por encima un disco poroso para soportar la membrana. (La membrana y el disco son blancos en la figura 1-31). En la parte superior se ajusta otro distanciador espiral. El disolvente pasa a través de la membrana *(permeato)* circula por la espiral superior y sale. Existe también una salida en el distanciador del fondo que permite salir a la solución concentrada que no ha pasado a través de la membrana *(retenido)*. En la figura 1-32 se muestra la unidad montada en la parte superior de la cabina que contiene los controles, almacenamiento de la solución, etc. Si se hubiera construido de modo que resistiese alta presión, esta unidad podría utilizarse para ósmosis inversa, así como para ultrafiltración.

Diversos equipos, muchos de los cuales son similares al mostrado en la figura 1-31, se han utilizado para evaluar distintos materiales de membranas para la desalinización del agua del mar por ósmosis inversa. Se ha encontrado (Merten, 1966) que el flujo del agua y la sal a través de una membrana puede describirse por dos ecuaciones:

$$N_W = k_W(\Delta P - \Delta\pi) \tag{1-22}$$

$$N_S = k_S(C_{S1} - C_{S2}) \tag{1-23}$$

donde N_W, N_S = flujos de agua y de sal, respectivamente, a través de la membrana [moles/(tiempo-área)]
ΔP = diferencia de presión total a través de la membrana
$\Delta\pi$ = diferencia de presión osmótica a través de la membrana
C_{S1}, C_{S2} = concentraciones de sal en los dos lados de la membrana
k_W, k_S = constantes empíricas que dependen de la estructura de la membrana y la naturaleza de la sal

Si la membrana tiene una permeabilidad baja para la sal ($C_{S2} \ll C_{S1}$), se puede deducir el factor de separación para la membrana a partir de las ecuaciones 1-22 y 1-23

$$\alpha_{W-S} = \frac{C_{S1}}{C_{S2}}\frac{C_{W2}}{C_{W1}} \simeq \frac{N_W}{N_S}\frac{C_{S1}}{\rho_w}$$

$$= \frac{k_W(\Delta P - \Delta\pi)}{\rho_w k_S} \tag{1-24}$$

C_{S1} se expresa en moles g/l, y ρ_w es la densidad molar del agua en moles g/l. Puesto que el factor de separación para unas constantes k_W y k_S determinadas dependería de ΔP y C_{S1} (a través de $\Delta\pi$), es apropiado comparar los factores de separación de las diferentes membranas para los mismos ΔP y C_{S1}.

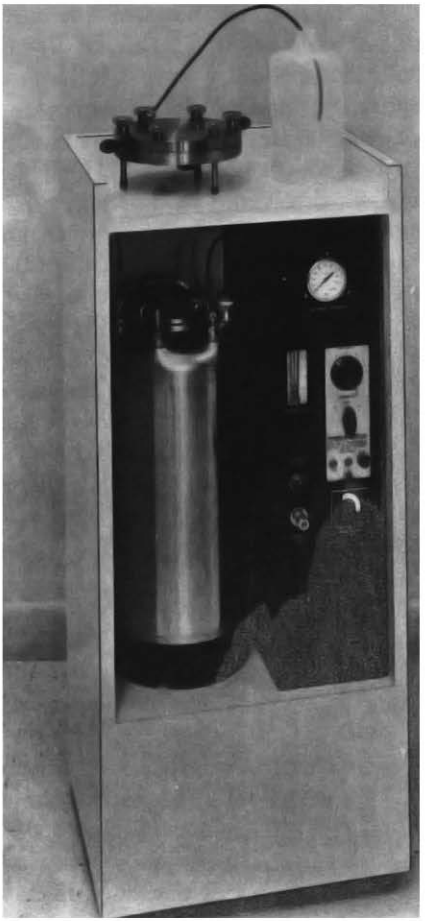


FIG. 1-32. Sistema de ultrafiltración de flujo continuo. (Por cortesía de *Amicon Corp., Lexington, Mass.*)

La tabla 1-3 muestra lo sensibles que son k_W, k_S y α_{W-S} a la naturaleza de la membrana. Puęsto que ΔP y C_{S1} se mantienen constantes, y α_{W-S} es siempre del orden de magnitud de 10 o superior, N_W en la tabla 1-3 es directamente proporcional a k_W. Los datos corresponden a membranas anisotrópicas de acetato de celulosa fabricadas a partir de soluciones fundidas orgánicas de diversas proporciones con diversos parámetros de proceso (Loeb, 1966). Las membranas de este tipo mantienen (1969) el mayor interés para desalinización. Las membranas se hacían originalmente en el laboratorio fundiendo la solución en una placa de

TABLA 1-3. Propiedades de las membranas de acetato de celulosa para osmosis inversa † ($\Delta P = 41$ atm, $C_{s1} = 5000$ ppm ClNa)

Composición solución fundida porcentaje en peso ‡	*Temperatura de fusión* °C	*Período de evaporación* min	*Temperatura de calefacción* °C	$N_W \times 10^4$, g/cm^2-seg	α_{W-S}
1. CA, 25 Formamida, 30 Acetona, 45	23	1	74,0	14	12,2
2. CA, 25 Formamida, 25 Acetona, 50	23		71,5	7	18,5
3. CA, 14,3 DMF, 21,4 Acetona, 64,3	23	3,5	60	2,4	16,7
4. Igual que 3	23	3,5	No se calienta	8,9	9,1
5. CA, 25 DMF, 75	23	8	93	5,1	38
6. CA, 25 DMSO, 37,5 Acetona, 37,5	23	8	93	5,1	38

† Loeb, 1966.

‡ CA = acetato de celulosa; DMF = dimetilformamida; DMSO = dimetilsulfóxido.

vidrio con bordes laterales de 0,025 cm de alto, evaporando la solución a esta temperatura, sumergiendo el sistema en agua con hielo durante una hora, separando la película de la placa y calentándola en agua durante 5 minutos.

La tabla 1-3 muestra que el factor de separación y la permeabilidad de la membrana son bastante sensibles a los cambios en la técnica de preparación. Loeb (1966) y otros han encontrado también que α_{W-S} cambia en varios órdenes de magnitud cuando se someten a ósmosis inversa con la misma membrana soluciones de diferentes sales inorgánicas. Las propiedades de las membranas son reproducibles para una técnica de preparación dada hasta una desviación estándar de aproximadamente un 12 %, de modo que los cambios mostrados en la tabla 1-3 son significativos. A partir de estos datos es evidente que los factores de separación para membranas de acetato de celulosa pueden determinarse sólo experimentalmente, y no a partir de principios básicos.

Los datos de la tabla 1-3 se obtuvieron en un equipo similar al mostrado en las figuras 1-31 y 1-32. La función del flujo rápido en los espacios libres de este tipo de equipo es minimizar las limitaciones de transferencia de materia (difusional) dentro de los fluidos en ambos lados de la membrana. En un equipo práctico, de mayor escala, es difícil con frecuencia minimizar estas resistencias difusionales dentro de las fases fluidas, y el resultado es que el factor de sepa-

ración aparente (α_{W-S}^{S}) y la permeabilidad observada son menores que los encontrados para la membrana sola. Estos efectos de la transferencia de materia se considerarán posteriormente en el capítulo 3.

BIBLIOGRAFÍA

Alders, L.: «Liquid-Liquid Extraction», 2.ª ed., Elsevier Publishing Company, New York, 1959.

Altgelt, K. H.: Theory and Mechanics of Gel Permeation Chromatography, en J. C. Giddings y R. A. Keller (eds.), «Advances in Chromatography», vol. 7, Marcel Dekker, New York, 1968.

Benedict, M. y A. Boas: *Chem. Eng. Progr.*, **47**: 51, 111 (1951).

——— y T. H. Pigford: «Nuclear Chemical Engineering», McGraw-Hill Book Company, New York, 1957.

Bier, M. (ed.): «Electrophoresis», vols. 1 y 2, Academic Press, New York, 1959.

Burrows, G.: «Molecular Distillation», Oxford University Press, London, 1960.

Buss, D. R. y T. Vermeulen: *Ind. Eng. Chem.*, **60** (8): 12 (1968).

Cassidy, H. G.: Adsorption and Chromatography, en A. Weissberger (ed.), «Technique of Organic Chemistry», vol. 5, Interscience Publishers, New York, 1951.

Chao, K. C. y J. D. Seader: *A.I.Ch.E.J.*, **7**: 598 (1961).

Chivate, M. R. y S. M. Shah: *Chem. Eng. Sci.*, **5**: 232 (1956).

Chu, J. C., R. J. Getty, L. F. Brennecke, y R. Paul: «Distillation Equilibrium Data», Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950.

——— S. L. Wang, S. L. Levy, y R. Paul: «Vapor-Liquid Equilibrium Data», J. W. Edwards, Publisher, Ann Arbor, Mich., 1956.

Cichelli, M. T., W. E. Weatherford, Jr., y J. R. Bowman: *Chem. Eng. Progr.*, **47**: 63, 123 (1951).

Daniels, F. y R. A. Alberty: «Physical Chemistry», 2.ª ed. cap. 10, John Wiley & Sons, New York, 1961.

Dedrick, R. L., K. B. Bischoff, y E. F. Leonard (eds.): The Artificial Kidney, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, **64** (84): (1968).

Findlay, R. A. y J. A. Weedman: Separation and Purification by Crystallization, en K. A. Kobe y J. J. McKetta (eds.), «Advances in Petroleum Chemistry and Refining», vol. I, Interscience Publishers, New York, 1958.

Foust, A. S., L. A. Wenzel, C. W Clump, L. Maus, y L. B. Andersen: «Principles of Unit Operations», John Wiley & Sons, New York, 1960.

Francis, A. W., «Liquid-Liquid Equilibriums», Interscience Publishers, New York, 1963.

Hala, E., J. Pick, V. Fried, y O. Vilim: «Vapour-Liquid Equilibrium», 3.ª ed., 2.ª ed. inglesa, Pergamon Press, New York, 1967.

Helfferich, F.: «Ion Exchange», McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.

Hengstebeck, R. J.: «Distillation: Principles and Design Procedures», Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961.

Hewlett, R. G. y O. E. Anderson, Jr.: The New orld, 1939-1946, en «A History of the United States Atomic Energy Commission», vol. I, Pennsylvania State University Press, University Park, Pa., 1962.

Himmelblau, D. M. y E. Arends: *Chem.-Ing.-Tech.*, **31**: 791 (1959).

Holland, C. D.: «Multicomponent Distillation», «Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963.

Karger, B. L., y D. G. De Vivo: *Separation Sci.*, **3**: 393 (1968).
Knox, W. G., M. Hess, G. E. Jones, Jr., y H. B. Smith, Jr.: *Chem. Eng. Progr.*, **57** (2): 66 (1961).
Krischer, O.: «Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik», Springer-Verlag, Berlín, 1956.
Lemlich, R.: *Ind. Eng. Chem.*, **60** (10): 16 (1968).
Loeb, S.: Preparation and Performance of High-Flux Cellulose Acetate Desalination Membranes, en U. Merten (ed.), «Desalination by Reverse Osmosis», M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1966.
McBride, R. B. y D. L. McKinley: *Chem. Eng. Progr.*, **61** (3): 81 (1965).
Merten, U. (ed.): «Desalination by Reverse Osmosis», M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1966.
Michaels, A. S.: Ultrafiltration, en E. S. Perry (ed.), «Advances in Separations and Purifications», John Wiley & Sons, New York, 1968*a*.
——— *Chem. Eng. Progr.*, **64** (12): 31 (1968*b*).
Moore, W. J.: «Physical Chemistry», 3.ª ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963.
N.G.S.P.A.: «Engineering Data Book,» Natural Gasoline Suppliers & Processors Assn., Tulsa, Okla., 1957.
Norman, W. S.: «Absorption, Distillation and Cooling Towers», John Wiley & Sons, New York, 1961.
Oliver, E. D.: «Diffusional Separation Processes: Theory, Design and Evaluation», John Wiley & Sons, New York, 1966.
Perry, R. H., C. H. Chilton, y S. D. Kirkpatrick (eds.): «Chemical Engineers' Handbook», 4.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
Pfann, W. G.: «Zone Melting», 2.ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1966.
Pierotti, G. J., C. H. Deal, y E. L. Derr: *Ind. Eng. Chem.*, **51**: 95 (1959).
Prausnitz, J. M., C. A. Eckert, R. V. Orye, y J. P. O'Connell: «Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1966.
——— y P. L. Chueh: «Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1968.
——— «Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969.
Rickles, R. N.: *Ind. Eng. Chem.*, **58** (6): 19 (1966).
Robinson, C. S. y E. R. Gilliland: «Elements of Fractional Distillation», 4.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1950.
Ross, S.: Adsorption, Theoretical, en R. E. Kirk y D. F. Othmer (eds.), «Encyclopedia of Chemical Technology», 2.ª ed., vol. I, Interscience Publishers, New York, 1963.
Schachman, H. K.: «Ultracentrifugation in Biochemistry», Academic Prress, New York, 1959.
Schoen, H. M. (ed.): «New Chemical Engineering Separation Techniques», Interscience Publishers, New York, 1962.
Seidell, A. y W. F. Linke: «Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds», D. Van Nostrand Company, Princeton, N.J., 1940.
Sherwood, T. K.: «Mass Transfer between Phases», Phi Lambda Upsilon, Pensylvania State University, University Park, Pa., 1959.
——— y R. L. Pigford: «Absorption and Extraction», McGraw-Hill Boock Company, New York, 1951.
Smith, B. D.: «Design of Equilibrium Stage Processes», McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
Smythe, H. D.: «Atomic Energy for Military Purposes», Princeton University Press, 1945.
Spencer, G. L. y G. P. Meade: «Cane Sugar Handbook», John Wiley & Sons, New York, 1945.
Spiegler, K. S.: «Salt Water Purification», John Wiley & Sons, New York, 1962.

Stephen, H. y T. Stephen (eds.): «Solubilities of Inorganic and Organic Compounds», Pergamon Press, New York, 1964.
Stern, S. A., T. F. Sinclair, P. J. Gareis, N. P. Vahldieck, y P. H. Mohr: *Ind. Eng. Chem.*, **57** (2): 49 (1965).
Stobaugh, R. B.: *Hydrocarbon Process*, **45** (4): 149 (1966).
Timmermans, J.: «The Physico-chemical Constants of Binary Systems», Interscience Publishers, New York, 1959-1960.
Treybal, R. E.: «Liquid Extraction», 2.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
——— «Mass Transfer Operations», 2.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
Van Arsdel, W. D.: «Food Dehydration. I. Principles», Avi, Westport, Conn., 1963.
Vermeulen, T.: Adsorption, Industrial, en R. E. Kirk y D. F. Othmer (eds.), «Encyclopedia of Chemical Technology», 2.ª ed., vol. 1, Interscience Publishers, New York, 1963.
Weissberger, A. (ed.): «Technique of Organic Chemistry», 2.ª ed., vol. 3, Interscience Publishers, New York, 1956.
Wills, L. A.: Sugar Manufacture, en R. E. Kirk y D. F. Othmer (eds.), «Encyclopedia of Chemical Technology», 1.ª ed., vol. 13, Interscience Publishers, New York, 1954.

PROBLEMAS

1.A$_1$ Los aventureros de California sacaban oro de la grava del lecho del río con *bateas* y dispositivos tales como *artesas oscilantes, artesas para lavar* y *mesas de lavar.* Consúltese la minería del oro en un buen libro de referencia e indíquense en qué propiedades y principios físicos estuvieron basados estos equipos.

1.B$_2$ En general, el grado de miscibilidad (o similaridad de composiciones) de las dos fases líquidas en un proceso de extracción líquido-líquido aumenta a medida que crece la concentración del soluto que se está extrayendo. Una manifestación de este comportamiento es que los puntos críticos para alguna concentración elevada de soluto (tal como el punto P en la figura 1-22, donde el ácido acético es el soluto) son comunes.

Sugiérase una razón de por qué una concentración superior del soluto que se está extrayendo tiende a aumentar la miscibilidad de las dos fases.

1.C$_2$ Suponiendo que no hayan cambiado las características de la membrana, ¿aumentará, disminuirá, o permanecerá la misma pureza del agua en el producto, en un proceso de desalinización del agua del mar por ósmosis inversa, cuando aumenta la presión aguas arriba? Explíquese la respuesta cualitativamente en términos físicos.

1.D$_3$ Como parte del sistema de soporte de la vida para la navegación espacial es necesario proporcionar un medio de eliminar continuamente el dióxido de carbono del aire. El CO_2 debe reducirse entonces a carbón, oxígeno, metano, y/o agua para su reutilización o para su eliminación. Para el espacio exterior no es posible contar con la gravedad para diseñar un proceso de separación CO_2-aire.

Sugiéranse como mínimo dos esquemas de separación que serían aconsejables para la eliminación continua del CO_2 del aire en la navegación espacial bajo condiciones de gravedad cero. Si se necesitan disolventes, etc., nómbrense sustancias específicas que deberán considerarse.

1.E$_3$ El oro está presente en el agua del mar a un nivel de concentración entre $0{,}03 \times 10^{-10}$ y 440×10^{-10} (fracción másica), dependiendo de la localización. Normalmente, se encuentra por debajo de 1×10^{-10} (fracción másica). Evalúese brevemente el potencial para recuperar oro económicamente del agua del mar.

1.F$_3$ La reacción de intercambio isótopo hidrógeno-deuterio, entre sulfuro de hidrógeno y agua,

$$H_2O(L) + HDS(G) \rightleftharpoons HDO(L) + H_2S(G)$$

tiene los siguientes valores de la constante de equilibrio a 300 lb/pulg^2 y diversas temperaturas [dadas por M. Burgess y R. P. Germann, *A.I.Ch.E. J.*, **15**: 272 (1969)]:

Temperatura, °C	$K = \dfrac{p_{H_2S}\, C_{HDO}}{p_{HDS}\, C_{H_2O}}$ †
30	2,29
80	1,96
130	1,63

† Estas constantes de equilibrio compensan la solubilidad del H_2S en agua y la presión de vapor del agua considerando el H_2S en fase líquida como H_2O. Por tanto, estos efectos no necesitan tenerse en cuenta posteriormente en este problema.

La reacción tiene lugar rápidamente en la fase líquida, sin catálisis. La variación de la constante de equilibrio con la temperatura puede utilizarse como base de un proceso de separación para producir una corriente de vapor de agua enriquecida en HDO y una corriente de agua agotada en HDO de un alimento conteniendo HDO y H_2O (el agua natural contiene 0,0138 átomos por ciento de D en el hidrógeno total). Este tipo de proceso se denomina *proceso de intercambio isótopo de temperatura dual.*

La figura 1-33 muestra tres procesos sencillos posibles para llevar a cabo esta separación. En cada caso existe un reactor frío que opera a 30 °C y un reactor caliente que opera a 130 °C. La presión es la misma en ambos reactores y vale aproximadamente 300 psia. La fracción atómica del deuterio en el hidrógeno total de una corriente será en todos los casos pequeña comparada con la unidad.

(*a*) Para cada uno de los tres esquemas de flujo mostrados en la figura 1-33 dedúzcase una expresión para el factor de separación proporcionada por el proceso en función de (1) las constantes de equilibrio de la reacción de intercambio isótopo a las dos temperaturas; (2) el caudal de circulación de H_2S, expresado como S moles de H_2S por mol de agua alimento; y (3) la fracción f del alimento que se toma como producto acuoso enriquecido. En ambos reactores se alcanza el equilibrio.

(*b*) ¿En qué intervalo de valores variarán los factores de separación para estos procesos cuando se cambien S y f?

(*c*) En la práctica, f será bastante pequeña comparada con la unidad. Dado este hecho, ¿cuál es el orden relativo de los factores de separación que se obtendrían de cada uno de los tres esquemas de flujo de la figura 1-33 para un determinado valor de S; es decir, qué esquema da el mayor factor de separación, y cuál da el menor? Explíquese la respuesta mediante razonamientos físicos y matemáticos.

(*d*) ¿Qué factores marcarán los límites superior e inferior de las temperaturas del reactor que puede utilizarse para este proceso en la práctica?

(*e*) ¿Por qué se emplea una presión relativamente alta?

(*f*) ¿Dónde se requieren refrigeradores o calentadores en el esquema *A*? ¿Dónde pueden utilizarse intercambiadores de calor entre dos corrientes de proceso? ¿Se necesitan compresores o bombas?

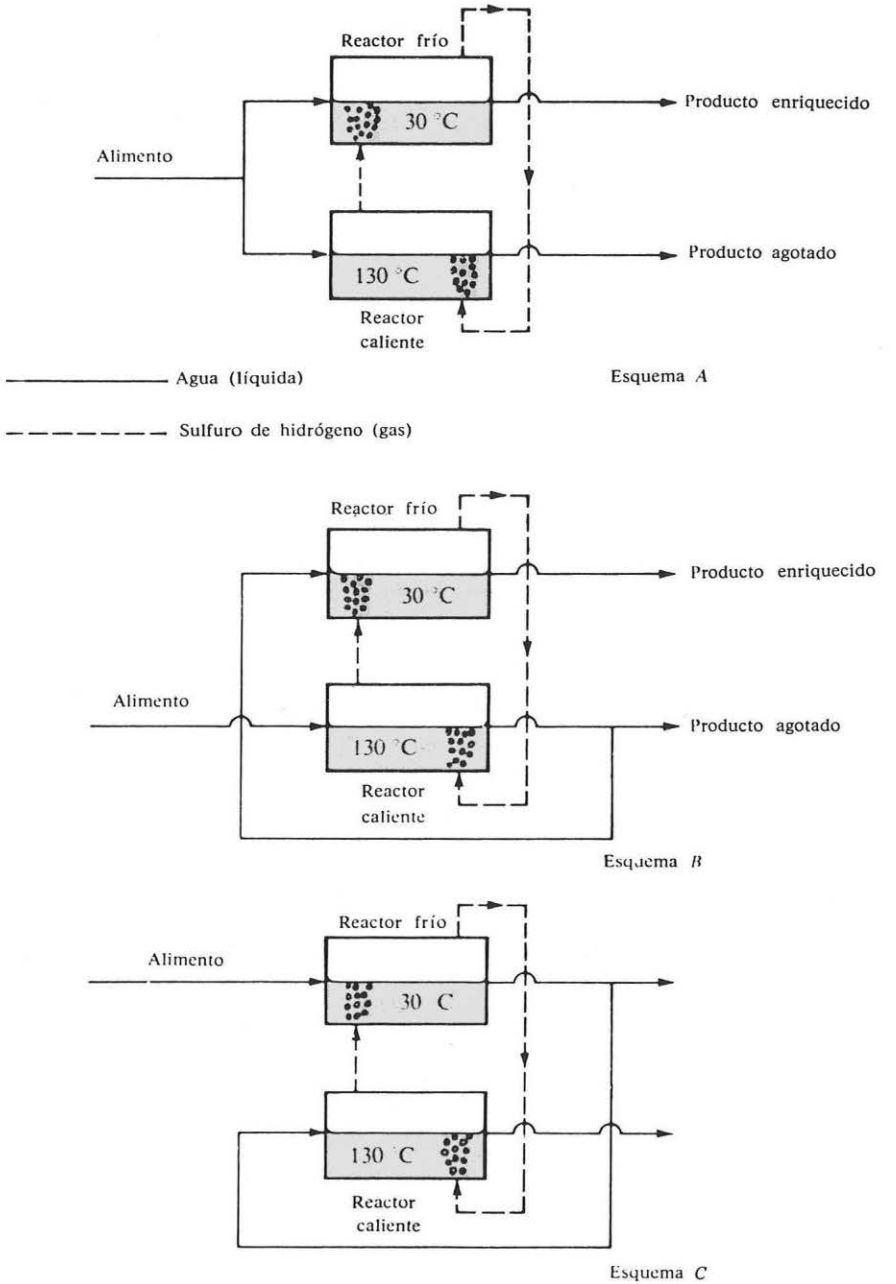


FIG. 1-33. Procesos de temperatura dual de intercambio de isótopos para enriquecimiento de deuterio en agua.

TABLA 1-4. Composición de la salmuera correspondiente a los depósitos superiores en el lago Searles, California, porcentaje en peso.

Composición salmuera	*Porcentaje en peso*
KCl	4,85
NaCl	16,25
Na_2SO_4	7,20
Na_2CO_3	4,65
$Na_2B_4O_7$	1,50
Na_3PO_4	0,155
NaBr	0,109
Miscelánea	0,116
Total sales (aprox.)	34,83
H_2O	65,17
Peso específico	1,303
pH (aprox.)	9,45

1.G$_3$ En Trona, California, en el desierto Mojave, la American Potash & Chemical Corp., obtiene un número de compuestos químicos inorgánicos del lago Searles. Éste es un lago «seco», compuesto de depósitos salinos que se extraen mediante soluciones concentradas de salmuera. Entre los productos obtenidos están cloruro potásico, sulfato sódico (torta de sal), bromo, borax y ácido bórico, sulfato potásico, carbonato de litio, ácido fosfórico, y sosa (carbonato sódico). La tabla 1-4 muestra la composición de la capa salina superior del lago Searles, que sirve como alimento para esta operación.

Shreve[1] presenta en su libro un esquema de los procedimientos de procesado en Trona, figura 1-34, y un diagrama de flujo para la fabricación de cloruro potásico y borax, mostrado en la figura 1-35. Además, Havighorst[2] ha descrito el proceso utilizado en el lago Searles para recuperar ácido bórico adicional de salmueras débiles y licores residuales de plantas, cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 1-36. Más detalles de estos procesos pueden obtenerse de Shreve.[3]

(*a*) ¿Cuáles son los principales usos de cada uno de los productos de estos procesos?

(*b*) Para cada etapa de separación incluida en las figuras 1-34 y 1-36, indíquese:

1. La función de la etapa de separación dentro del proceso total.
2. El principio físico en que se basa la separación.
3. El agente de separación utilizado.
4. Si la separación es mecánica, un proceso de equilibrio, o un proceso controlado por la velocidad (existe un proceso gobernado por la velocidad; consúltese Shreve, *loc. cit.*, si es necesario).

[1] R. N. Shreve, «Chemical Process Industries», 3.ª ed., McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1967.

[2] C. R. Havighorst, *Chem. Eng.*, pp. 228 (Nov. 11, 1963).

[3] Shreve, *loc. cit.*

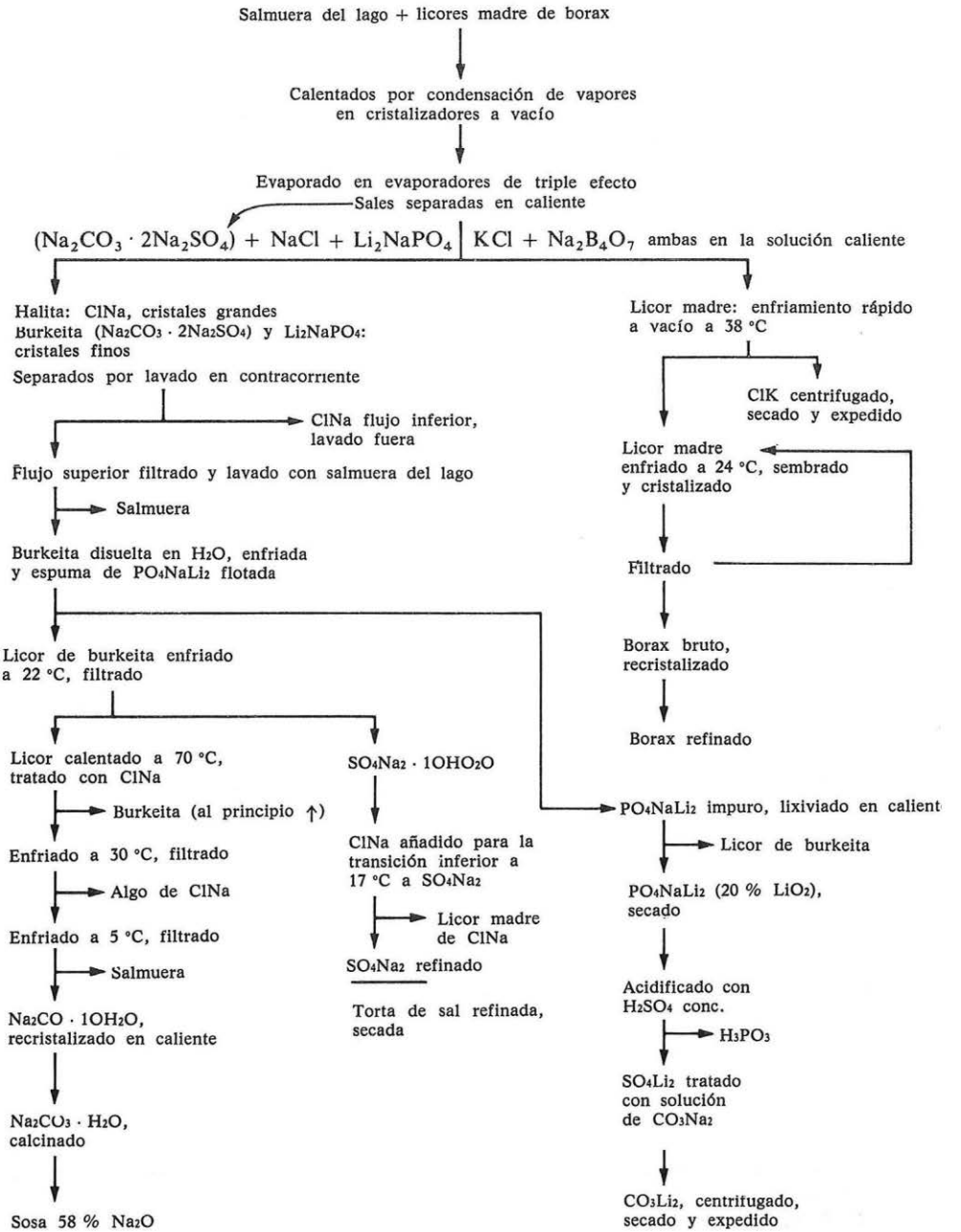


FIG. 1-34. Etapas de proceso en el lago Searles.

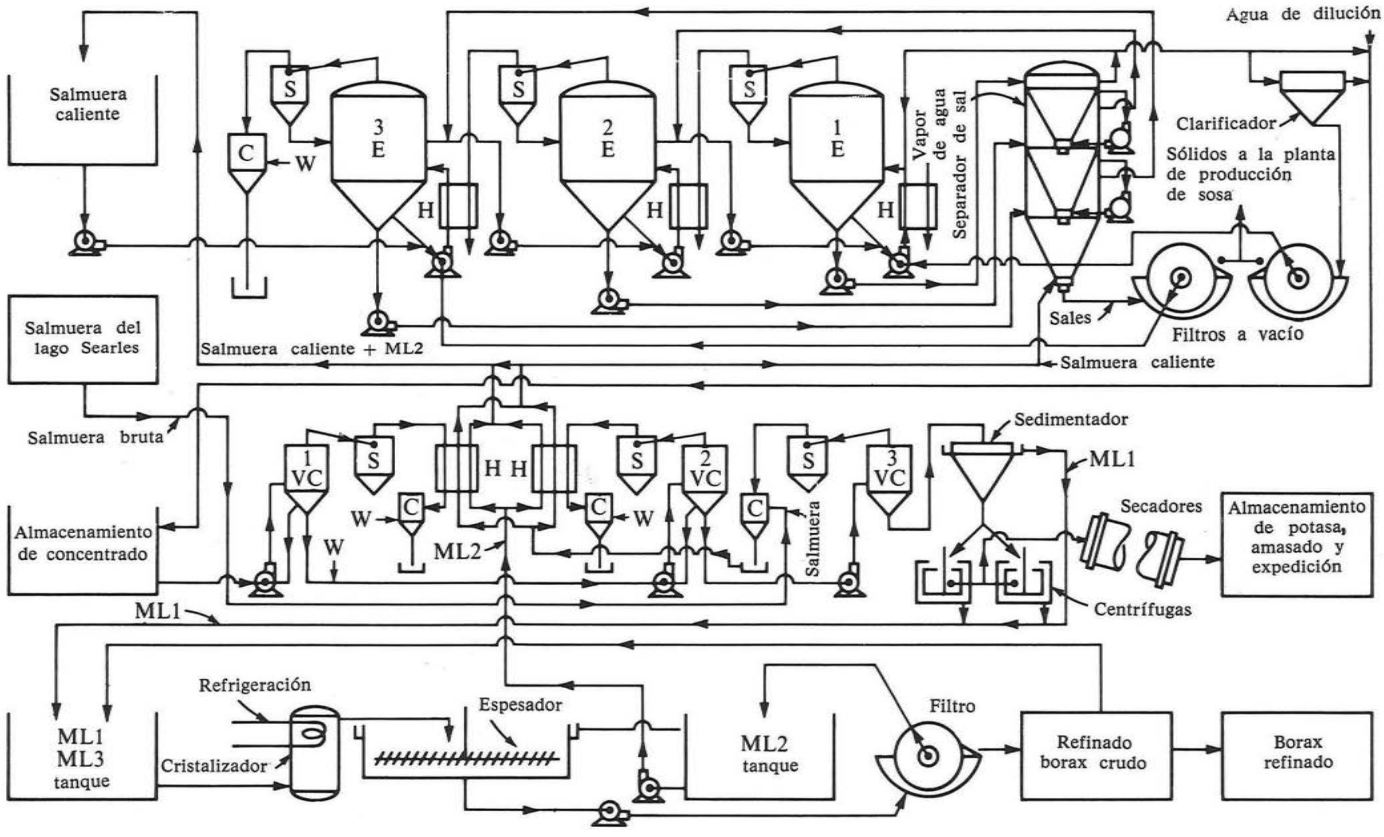


FIG. 1-35. Etapas de proceso para la fabricación de cloruro potásico y bórax.

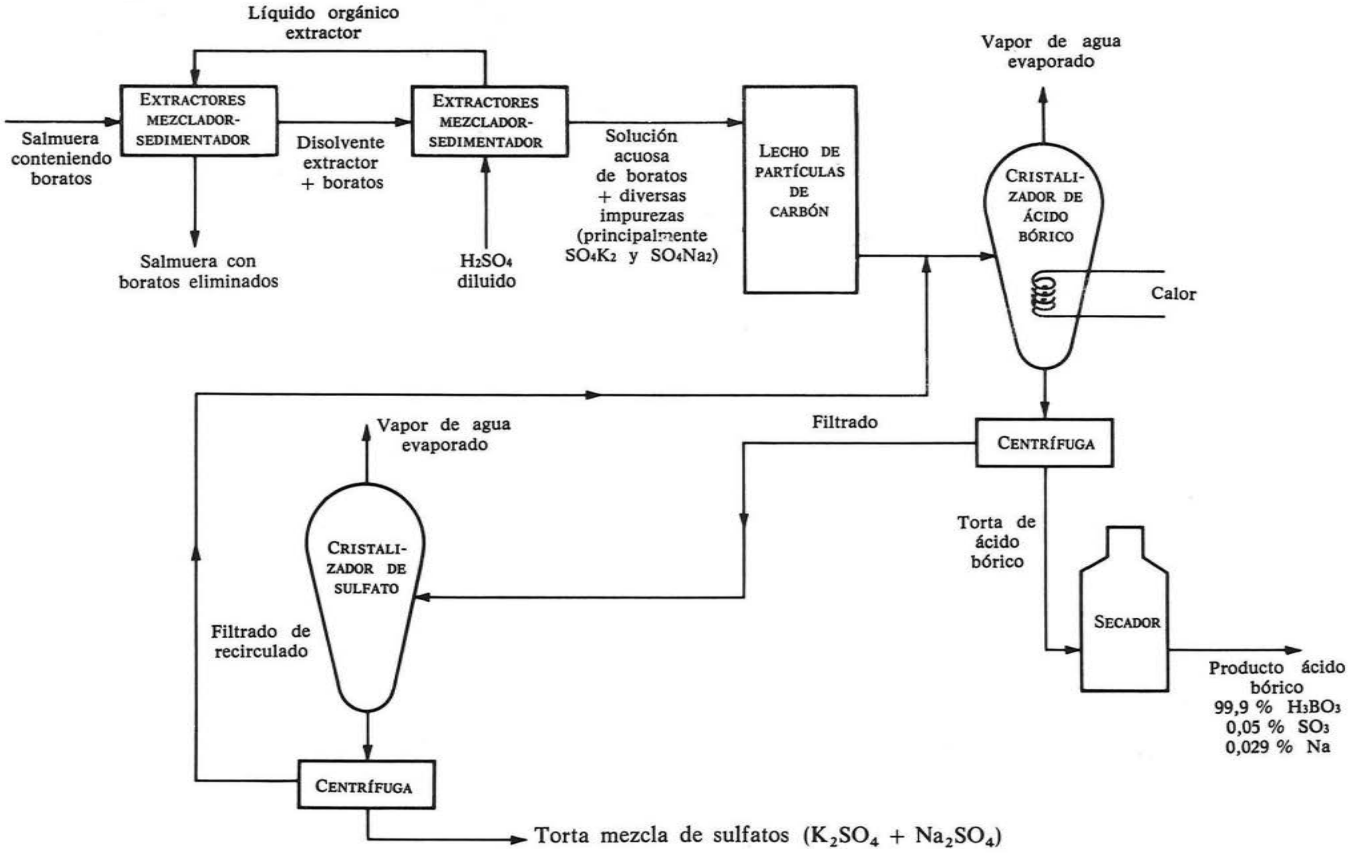


FIG. 1-36. Proceso para la obtención de ácido bórico a partir de salmueras diluidas y licores residuales de plantas.

1.H$_3$ Se ha comprobado que los derrames de petróleo en el mar constituyen un problema importante. En un número de ocasiones se ha vertido accidentalmente crudo de petróleo desde petroleros o en las operaciones de sondeo en el mar en cantidades bastante grandes en el océano cerca de la costa. El petróleo derramado forma una delgada capa sobre la superficie del océano. El petróleo se extiende fácilmente, ya que es esencialmente insoluble en agua, menos denso que el agua, y disminuye la tensión superficial neta. Algunas veces se ha llevado el crudo de petróleo de un derrame oceánico hacia las playas, depositando capas de petróleo ofensivas que se mezclan con la arena y hacen la playa poco atractiva. Las capas delgadas de petróleo tienen también un efecto deletéreo sobre la vida marina: pescados, gaviotas, focas, etc.

Detener los efectos deletéreos de las capas delgadas de petróleo es un problema de separación de las mayores proporciones. ¿Qué técnicas se pueden sugerir para eliminar una capa delgada de petróleo relativamente pronto después de un derrame con objeto de proteger las playas y la vida marina? [1]

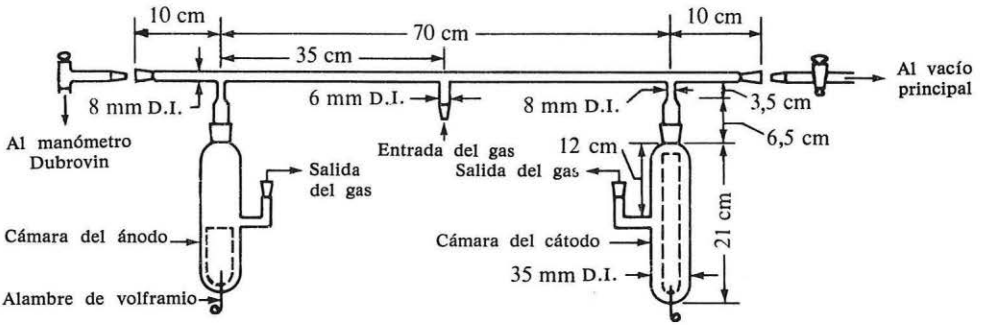


FIG. 1-37. Aparato de separación por descarga incandescente en flujo continuo.

TABLA 1-5. Factores de separación (α_{Ar-He}) encontrados para el aparato de descarga incandescente, 5 mm Hg.

Argón en el alimento, porcentaje molar	*Corriente de descarga, mA*	*Caudal de alimento, mol g/h*	α_{Ar-He}
21,30	180	0,0049	1,56
21,30	180	0,0098	1,30
21,30	180	0,0146	1,21
21,30	90	0,0098	1,16
21,30	180	0,0098	1,30
21,30	270	0,0098	1,50
5,43	180	0,0098	2,65
21,30	180	0,0098	1,30
53,74	180	0,0098	1,18

[1] Referencia para consultar después de haber hecho sugerencias: *Chem. Eng.*, pp. 40, 50-54 (Feb. 10, 1969).

1.I$_3$ Flinn y Price [1] investigaron la separación de mezclas de argón y helio en un aparato de descarga incandescente eléctrica de flujo continuo. En la figura 1-37 se muestra el aparato utilizado. El principio de separación es que los gases formarán iones positivos dentro de la descarga incandescente, y las especies con el potencial de ionización inferior (argón) emigrarán preferentemente hacia el cátodo.

En el aparato mostrado en la figura 1-37 una descarga incandescente luminosa se forma entre un ánodo tubular de aluminio positivamente cargado y un cátodo tubular de aluminio negativamente cargado. La mezcla de helio y argón entra continuamente en el punto medio de la trayectoria de la descarga. Existen dos corrientes de salida del gas, una cerca de cada electrodo. Las válvulas en las líneas de salida del gas se ajustan de modo que la mitad exactamente del gas alimento (sobre base molar) abandone el aparato en cada corriente de salida. El aparato opera a bajas presiones, con el nivel de presión controlado por un manómetro Dubrovin.

La tabla 1-5 muestra los factores de separación encontrados experimentalmente para las mezclas argón-helio a 5 mm Hg de presión absoluta, como una función de la composición del alimento, corriente de descarga y caudal.

Sugiéranse razones físicas de por qué el factor de separación

(*a*) disminuye cuando aumenta el caudal del alimento;
(*b*) aumenta cuando aumenta la corriente de descarga;
(*c*) disminuye cuando aumenta la fracción molar del argón en el alimento.

[1] J. E. Flinn y R. H. Price, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **5**: 75 (1967).

Capítulo 2

Procesos de equilibrio sencillo

CÁLCULOS DE EQUILIBRIO

Si se conoce la composición de una de las fases en un sistema de equilibrio, la composición de la otra fase puede obtenerse mediante el uso de factores de separación inherentes, razones de equilibrio, o representaciones gráficas de equilibrio. En algunos casos, especialmente cuando están presentes pocos componentes, la determinación de la composición de la otra fase puede ser bastante fácil, pero en los casos de mezclas de muchos componentes puede necesitarse un extenso cálculo por tanteo.

SISTEMAS VAPOR-LÍQUIDO BINARIOS

Para un sistema vapor-líquido binario se ha visto que la composición del vapor puede determinarse a partir del factor de separación y la composición del líquido mediante una sencilla ecuación:

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1) x_i} \tag{1-12}$$

SISTEMAS LÍQUIDOS TERNARIOS

El uso del diagrama líquido ternario (como la figura 1-22) es también directo. Supóngase que se especifica como 25 % el porcentaje en peso del ácido acético en la fase rica en agua de un sistema acetato de vinilo-agua-ácido acético. Puesto que sólo fases saturadas pueden estar en equilibrio una con otra, la composición de la fase rica en agua debe estar en la curva envolvente de fases, y por tanto su composición será 25 % de ácido acético, 8 % de acetato de vinilo y 67 % de agua (punto *A* en la figura 2-1). La composición de la fase rica en acetato en equilibrio se obtiene siguiendo la adecuada línea de reparto de equilibrio, interpolando entre las mostradas en la figura. La composición de equilibrio indicada es 6 % de agua, 16 % de ácido acético y 78 % de acetato de vinilo (punto *B* en la figura 2-1).

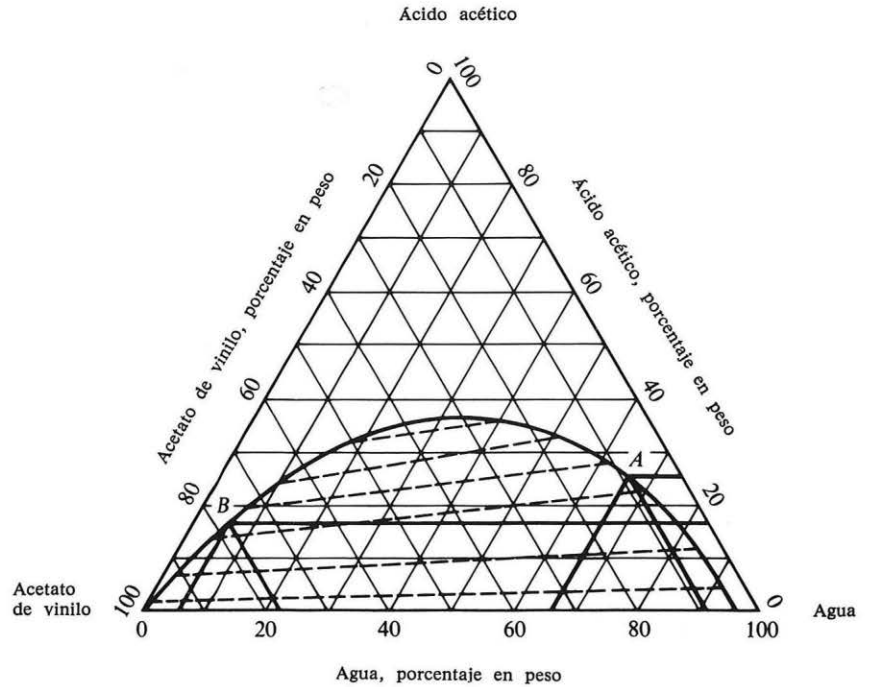


FIG. 2-1. Cálculo gráfico del equilibrio en un sistema líquido ternario.

SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Un caso de equilibrio vapor líquido multicomponente que no necesita un cálculo por tanteo se verá en el siguiente ejemplo:

Ejemplo 2-1

Encuéntrese la composición de vapor en equilibrio con una mezcla líquida que contiene 20 % molar de benceno, 40 % de tolueno y 40 % de xilenos a 250 °F.

Solución

Aplicando la regla de las fases a este problema

$$P + F = C + 2 \tag{1-14}$$

se encuentra que $C = 3$ y $P = 2$; por tanto, $F = 3$. Se han utilizado los 3 grados libertad especificando dos fracciones molares líquidas (la tercera es dependiente, puesto que $\Sigma x_i = 1$) y la temperatura; por tanto, la presión es una variable dependiente.

El lector deberá advertir también que el problema no puede resolverse utilizando la ecuación 1-12, puesto que dicha ecuación es válida para soluciones binarias.

Esta mezcla de aromáticos está muy próxima a una solución ideal; por tanto, un método de aproximación es calcular primero la presión total a partir de la ecuación 1-4 y del conocimiento de las presiones de vapor de los componentes [$P_B^o = 3{,}0$ atmósferas, $P_T^o = 1{,}33$ atmósferas, y $P_x^o = 0{,}61$ atmósferas a 250 °F (Maxwell, 1950)]. Los tres isómeros del xileno tienen aproximadamente la misma presión de vapor, de modo que pueden considerarse como un solo componente.

$$\begin{aligned} P &= (0{,}2)(3{,}0) + (0{,}4)(1{,}33) + (0{,}4)(0{,}61) \\ &= 0{,}6 + 0{,}532 + 0{,}244 \\ &= 1{,}376 \text{ atm} \end{aligned}$$

La composición de vapor se deduce entonces simplemente de la ley de Dalton:

$$y_B = \frac{(0{,}2)(3{,}0)}{1{,}376} = 0{,}436$$

Análogamente, $y_T = 0{,}387$, e $y_x = 0{,}177$. □

El ejemplo 2-1 implica el cálculo del vapor en equilibrio con un líquido conocido, con la *temperatura* conocida y la *presión* desconocida. El caso donde la presión se conoce y la *temperatura* se ignora es normalmente más difícil de analizar debido a que se necesita un conocimiento de la temperatura para definir las presiones de vapor, los valores de K, o los de α entre cualesquiera dos componentes, los cuales son funciones de la temperatura. Este cálculo de la temperatura para un equilibrio completamente especificado se debe proceder, por tanteo en el caso general. Cuando se conoce la composición de la fase líquida el cálculo se denomina un cálculo de *punto de burbuja,* y cuando se conoce la composición del vapor se tiene un cálculo de *punto de rocío.* En el caso de una solución no ideal es todavía más difícil de calcular un punto de rocío, puesto que

los coeficientes de actividad de la fase líquida son una función de la composición de la fase líquida, que se desconoce también.

Ejemplo 2-2

El producto vapor de una separación súbita de equilibrio a 10 atmósferas es 50 % molar de *n*-butano, 20 % molar de *n*-pentano, y 30 % molar de *n*-hexano. Determínense la temperatura de la separación y la composición del líquido en equilibrio.

Solución

En este caso todos los componentes son hidrocarburos parafínicos. Por tanto, los coeficientes de actividad están próximos a la unidad y las razones de equilibrio no dependen significativamente de la composición de la fase líquida. En la figura 2-2 se muestran los valores de K_i para los tres hidrocarburos en función de la temperatura para una presión de 10 atmósferas (Maxwell, 1950).

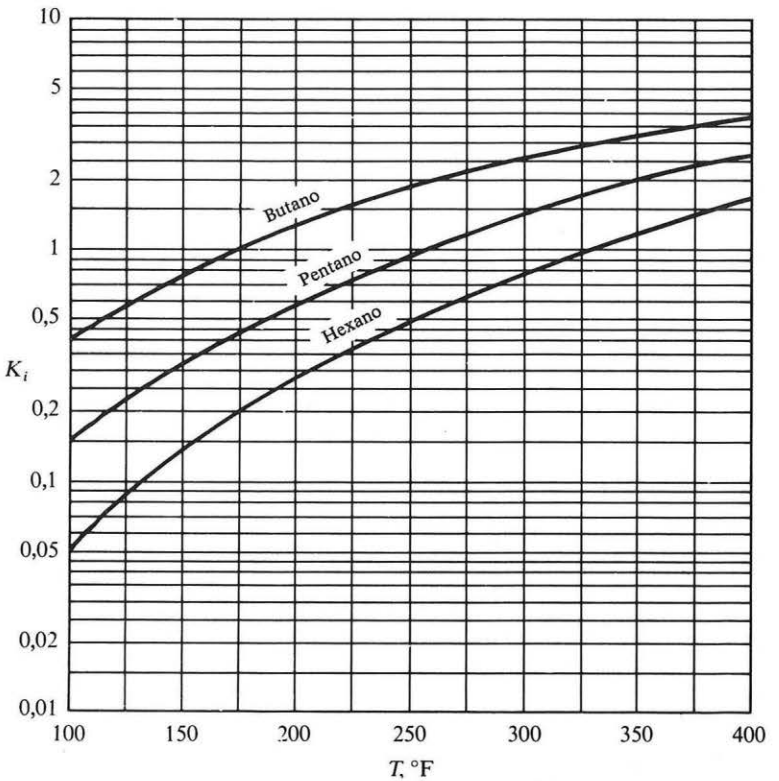


FIG. 2-2. Razones de equilibrio para *n*-butano, *n*-pentano, *n*-hexano. $P = 10$ atm.

El problema corresponde a un cálculo de *punto de rocío*. El procedimiento más corriente es suponer una temperatura y comprobar su validez. Adviértase que seleccionar una temperatura sobreespecifica el problema. Puesto que $P + F = C + 2$, donde $P = 2$ y $C = 3$, quedarían tres variables que podrían especificarse, y éstas ya lo han sido (dos fracciones molares de vapor y la presión total). La estipulación de T sobreespecifica el sistema; por tanto, a menos que se haya seleccionado la T correcta, se encontrará que se ha violado una de las relaciones necesarias entre las variables. Se encontrarán los valores de K para la temperatura supuesta, se calcula x_i para cada componente ($x_i = y_i/K_i$) y se ve si se viola la condición de $\Sigma\, x_i = 1{,}0$. Los subíndices B, P y H, se refieren a butano, pentano y hexano, respectivamente.

La temperatura debe estar obviamente entre aquélla a la que $K_B = 1{,}0$ (176 °F) y aquélla para la que $K_H = 1{,}0$ (330 °F). (¿Por qué?) Como primer tanteo se supone $T = 250$ °F.

	y_i	K_i	$x_i = y_i/K_i$
Butano	0,50	1,87	0,268
Pentano	0,20	0,94	0,213
Hexano	0,30	0,48	0,625
		$\sum x_i = 1{,}106$	

La suma de las x es demasiado alta. Esto es consecuencia de seleccionar una temperatura demasiado baja. Una temperatura superior aumentará todos los K_i, y por tanto disminuirá todos los x_i.

Una estimación más próxima de la temperatura correcta puede obtenerse ahora haciendo uso del hecho de que α_{ij} es relativamente insensible a la temperatura en sistemas hidrocarbonados. Esto significa a su vez que las K pueden expresarse como

$$K_i = \alpha_{iP} K_P$$

donde α_{iP} será relativamente constante con respecto a la temperatura. La condición $\Sigma\, x_i = 1{,}0$ puede escribirse como

$$\sum x_i = \sum \left(\frac{y_i}{K_i}\right) = \frac{1}{K_P} \sum \left(\frac{y_i}{\alpha_{iP}}\right) = 1$$

Puesto que $\Sigma\,(y_i/\alpha_{iP})$ será insensible a la temperatura, se puede estimar que la K_P correcta viene dada por

$$K_P = (K_P)_{\text{tanteo I}} \left[\sum \left(\frac{y_i}{K_i}\right)\right]_{\text{tanteo I}}$$

Por consiguiente, la K_P indicada es $(0{,}94)(1{,}106) = 1{,}04$. Esto corresponde a $T = 262$ °F, que será la temperatura supuesta para el segundo tanteo:

	y_i	K_i	x_i
Butano	0,50	2,05	0,244
Pentano	0,20	1,04	0,192
Hexano	0,30	0,545	0,551
	$\sum x_i = 0{,}987$		

Este resultado es bastante próximo a la unidad. Se puede estimar que

$$T = \frac{262 - (262 - 250)(1 - 0{,}987)}{1{,}106 - 0{,}987} = 261°\text{F}$$

$$x_B = \frac{0{,}244}{0{,}987} = 0{,}247$$

y, análogamente, que $x_T = 0{,}196$ y $x_H = 0{,}557$. □

Un procedimiento análogo rige para el cálculo del *punto de burbuja.* Se supondría T, se calcula K_i, se calcula y_i $(=K_i x_i)$ y se comprueba si se cumple o no $\Sigma\, y_i = 1{,}0$. La T indicada para el siguiente tanteo se deberá escoger de modo que K_i para un componente central sea igual a $(K_i)_{\text{tanteo I}}/(\Sigma\, y_i)_{\text{tanteo I}}$. La lógica correspondiente a este procedimiento es análoga a la empleada para obtener una nueva K_P en el ejemplo 2-2.

Si las volatilidades relativas de un componente respecto a otro dentro de la mezcla son totalmente insensibles a la temperatura y composición del líquido, es posible eliminar completamente el aspecto de tanteo de un cálculo de punto de burbuja o punto de rocío, como se muestra en el ejemplo 2-3.

Ejemplo 2-3

Calcúlese el punto de burbuja de una mezcla líquida conteniendo 20 % molar de isobutileno, 30 % molar de butadieno, 25 % molar de isobutano, y 25 % molar de *n*-butano para una presión total de 10 atm.

Solución

Ésta es una mezcla de puntos de ebullición relativamente próximos, y por tanto se espera que el punto de burbuja esté ligeramente por debajo de 176 °F, donde K para *n*-butano (el componente menos volátil) = 1,0. Entre 150-175 °F se aplican los siguientes valores de α, eligiendo *n*-butano como el componente de referencia en cada caso (Maxwell, 1950):

	α_{iB}
Isobutileno	1,14
Butadieno	1,12
Isobutano	1,25
n-Butano	1,00

Se sabe que

$$\sum K_i x_i = 1{,}0$$

Dividiendo por K_B, razón de equilibrio para *n*-butano,

$$\sum \left(\frac{K_i}{K_B} x_i\right) = \sum (\alpha_i x_i) = \frac{1}{K_B}$$

por tanto,

$$\frac{1}{K_B} = (1{,}14)(0{,}20) + (1{,}12)(0{,}30) + (1{,}25)(0{,}25) + (1{,}0)(0{,}25)$$
$$= 1{,}127$$

o bien

$$K_B = 0{,}888$$

De la figura 2-2, K_B es 0,888 para $T = 165\,°F$, que es el punto de burbuja. □

Cuando se presentan soluciones líquidas no ideales o fase vapor a elevada presión, los valores de K_i llegan a ser funciones de las composiciones de la fase líquida y/o fase vapor, así como de la temperatura y de la presión. Por ejemplo, γ_i en la ecuación 1-8 dependerá de la fracción molar de cada componente en el producto líquido. Estos factores complican el cálculo de los puntos de burbuja y de rocío introduciendo elementos adicionales de tanteo. En el capítulo 11 se se dan procedimientos para el cálculo mediante computador digital de los puntos de burbuja y de rocío cuando K_i depende de las composiciones del vapor y del líquido.

ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN DE EQUILIBRIO SENCILLO

El análisis de los procesos de separación ideal o de equilibrio es importante por dos razones. En primer lugar, es posible con frecuencia proporcionar una buena aproximación al equilibrio del producto en equipos de separación reales. Esto es verdad, por ejemplo, para la mayoría de separadores vapor-líquido y para los contactores mezclador-sedimentador para líquidos inmiscibles. En segundo lugar, es corriente corregir la falta de idealidad o equilibrio del producto introduciendo un factor de *eficacia* en los mismos procedimientos de cálculo que se utilizan para las separaciones ideales o de equilibrio.

En el análisis del rendimiento de un equipo de separación sencillo se puede desear típicamente calcular los caudales, composiciones, condición térmica, etc., de los productos, dadas las propiedades y caudales del alimento y aquellas condiciones adicionales impuestas que son necesarias para definir la separación com-

pletamente —tales como la cantidad de agente de separación empleada, la temperatura de la operación, etc. Las cantidades a calcular variarán de situación en situación. Por ejemplo, uno puede desear calcular la cantidad de agente de separación necesaria para dar una cierta recuperación del producto, o la cantidad de producto que puede recuperarse de una determinada pureza. En cualquier caso, la solución implicará:

1. Especificar el número requerido de variables de proceso.
2. Desarrollar las relaciones de los balances de entalpía y de materias.
3. Relacionar las composiciones del producto mediante el factor de separación, o los datos cinéticos ideales o de equilibrio con las correcciones necesarias para cualquier desviación de la idealidad o equilibrio.
4. Resolver las ecuaciones resultantes para obtener valores de las cantidades desconocidas.

ESPECIFICACIÓN DEL PROCESO: LA REGLA DE DESCRIPCIÓN

Para resolver un conjunto de ecuaciones simultáneas se deben especificar los valores de un número suficiente de variables, de modo que el número de las incógnitas restantes sea exactamente igual al número de ecuaciones independientes. Si existen cinco ecuaciones independientes, no puede haber más de cinco variables desconocidas para las que hay una solución única. El mismo razonamiento se aplica a cualquier proceso de separación. Si el comportamiento del proceso ha de conocerse completamente, o únicamente ha de establecerse, es necesario que exista un número suficiente de especificaciones concernientes a los caudales, temperaturas, tamaños del equipo, etc. El *número* de variables que deben constituir un conjunto dependerá del proceso; por otro lado, las variables *particulares* que constituyen el conjunto dependerán de los problemas propuestos, las respuestas solicitadas y los métodos de análisis que estén disponibles para el cálculo.

Este tema general de la descripción de las variables y del problema es una de las áreas más importantes en el estudio de los procesos de separación. Es absolutamente necesario que un problema esté adecuadamente planteado. Si el problema está sobredefinido no es posible respuesta alguna; si está pobremente definido pueden existir un número infinito de soluciones. El problema debe estar descrito exactamente por el número correcto de variables y entonces su solución es sólo una cuestión de técnica. Aunque no es difícil determinar el número de variables que deben especificarse en procesos de equilibrio sencillo, el problema de especificar el número correcto de variables puede ser muy agudo cuando el proceso en consideración sea más complejo. El desarrollo de una comprensión básica de los procesos de separación es tan importante como la necesidad de tener respuestas. Esta comprensión puede obtenerse no sólo a través de la práctica en técnicas de resolución de problemas, sino también a partir del conoci-